

SÉRIE A, N° 804

N° D'ORDRE :

830

---

# THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES

DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

POUR OBTENIR

LE TITRE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ

PAR

Jean PATOUILLET

---

**1<sup>re</sup> THÈSE.** — « Contribution à l'étude des caractéristiques des fuels en vue de leur utilisation comme combustibles ».

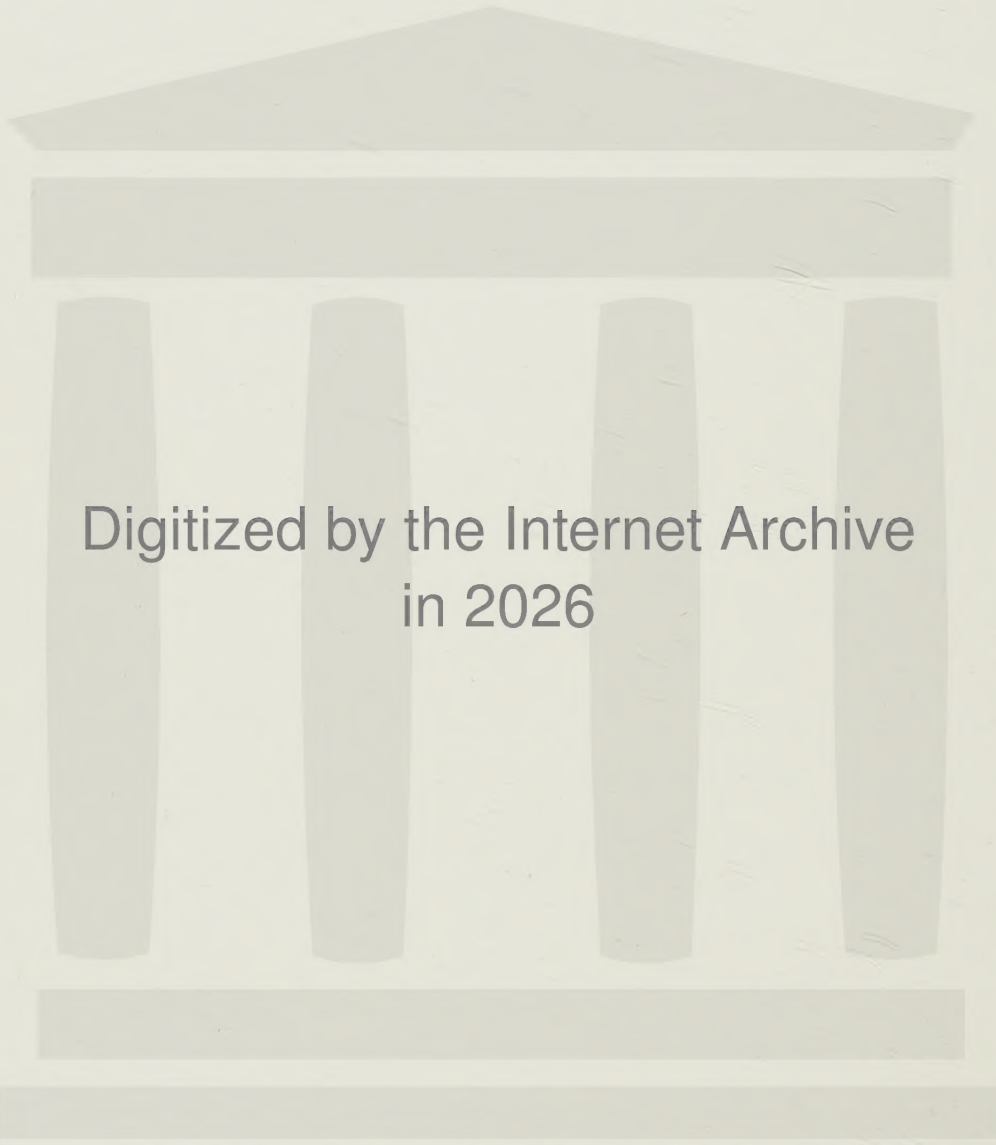
**2<sup>e</sup> THÈSE.** — Propositions données par la Faculté.

**Soutenues le 22 Mai 1958 devant la Commission d'examen.**

*Président :* M. LAFFITTE

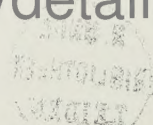
*Examineurs :* MM. PREVOST, BRUSSET

---



Digitized by the Internet Archive  
in 2026

[https://archive.org/details/IA41556007\\_0005](https://archive.org/details/IA41556007_0005)



# Contribution à l'étude des Caractéristiques des Fuels en vue de leur utilisation comme Combustibles

par J. PATOUILLET

Ing. Arts et Manufactures

## INTRODUCTION

Les produits appelés « fuels » (\*) sont certainement les moins connus parmi ceux extraits des pétroles bruts. Leur complexité et leur hétérogénéité chimique, la diversité de leurs origines, de leurs modes d'obtention, de leur classification ont rendu extrêmement difficiles, sinon impossibles, les investigations que les méthodes modernes d'analyse les plus variées ont permis de mener pour les autres produits du pétrole.

De nombreuses études ont été faites sur les essences. D'autres, moins poussées, l'ont été également pour des produits plus lourds : gas-oil (\*\*) et même huiles de graissage. Mais peu ont eu pour objet ces résidus de moindre valeur marchande que sont les fuels.

Lorsque l'on veut essayer de connaître leur valeur au point de vue utilisation, on est obligé — comme pour les autres produits issus du pétrole — de faire appel à de multiples caractéristiques d'utilisation dont le nombre augmente au fur et à mesure que l'on veut serrer de plus près les problèmes étudiés.

Ces caractéristiques d'utilisation sont indispensables car elles permettent d'apprécier la valeur du produit, d'en déterminer les caractéristiques d'emploi et même de manutention ou de stockage. Elles nécessitent, pour leur détermination, des essais souvent longs, délicats et coûteux qui ne peuvent être faits que dans des laboratoires bien équipés en matériel et personnel.

Le but de la présente étude est de rechercher des modes de détermination de ces caractéristiques essentielles en vue de l'utilisation de ces produits, au moyen de quelques mesures simples, relativement faciles à exécuter, sans grands moyens, mais avec une précision suffisamment acceptable pour le but recherché.

\*  
\*\*

Nous remercions tout particulièrement Monsieur le Professeur VERON qui, après nous avoir dispensé son enseignement à l'Ecole Centrale, nous a permis, à plusieurs reprises, d'exécuter des travaux dans son laboratoire du Conservatoire National des Arts et Métiers et a bien voulu nous guider tout au long de ce travail.

Nous remercions également la Direction Générale du Groupe Pechelbronn qui a mis à notre disposition de nombreuses facilités matérielles : documents, matières premières, pour mener à bien ce travail.

MAI 1958.

(\*) Nous avons admis la désignation « fuels » au lieu de fuel-oils, la première dénomination étant, elle, adoptée par la Commission Française des termes techniques, la seconde étant américaine (U.S.A.).

(\*\*) Ou gasole, selon la proposition de la même commission.



## CHAPITRE PREMIER

### RAPPEL SOMMAIRE DE QUELQUES GENERALITES

#### SUR LES FUELS

##### 1° Définition.

On appelle ainsi toute une gamme de produits constitués par des distillats ou par les résidus directs ou non, du traitement des pétroles bruts en vue de l'obtention des produits « nobles ».

##### 2° Origine - Obtention.

On peut classer les fuels :

###### a) D'après leur origine :

Ce mode de classification n'a de valeur que pour les produits de distillation ou pour certains résidus. Ceux obtenus après traitement thermique, catalytique ou non, ont subi des transformations chimiques si profondes que leurs caractères initiaux sont très sensiblement modifiés.

Sous réserve de cette importante restriction, les fuels participent à la nature du pétrole brut d'origine. On donne habituellement au pétrole brut — et par suite aux fuels qui en sont issus — le nom de la ou des familles d'hydrocarbures qui y sont contenus en pourcentage le plus élevé, par exemple : paraffiniques, aromatiques, paraffino-naphténiques, etc...

Cette classification présente l'avantage de permettre de connaître, dans la mesure où elle est valable, certaines caractéristiques dominantes. Par exemple : les fuels dits paraffiniques ont un point de congélation élevé alors que pour les naphténiques il est, en général, assez bas, la viscosité des produits paraffiniques varie moins avec la température que pour les produits d'autres origines, etc...

###### b) D'après leur procédé d'obtention :

Cette classification permet de prévoir, dans une certaine mesure, leur composition et vient en complément du mode de classification précédent.

Il y a tout d'abord les produits de distillation qui constituent les fuels fluides. Ils proviennent soit du traitement direct (atmosphérique ou sous vide) des pétroles bruts, soit surtout du fractionnement après traitement thermique catalytique ou non, de certaines fractions provenant du traitement direct.

Selon qu'ils appartiennent à la première ou à la deuxième catégorie, ils possèdent, à un plus ou moins grand degré, les caractéristiques chimiques initiales du pétrole brut d'origine.

— Il existe des fuels qui sont des résidus soit d'une opération de distillation atmosphérique (après enlèvement des essences, naphthas, pétrole, gas-oil, voire même d'huiles légères), soit d'une opération de distillation sous vide (pour enlèvement des distillats huileux) faisant suite à une première distillation atmosphérique. On obtient ainsi des fuels de viscosité moyenne (de 35 cSk à 200 cSk) (\*) selon que l'épuisement est plus ou moins poussé. Ces produits ont des caractéristiques chimiques voisines de celles du pétrole brut initial et son homogènes. Ils sont actuellement assez rares sur le marché.

— Il existe des fuels résidus obtenus après un traitement thermique — catalytique ou non — dits fuels de craquage. Ils sont constitués essentiellement des fractions lourdes obtenues au cours des réarrangements moléculaires faisant suite à la cassure des molécules de la matière de la charge par la chaleur, les fractions légères constituant les gaz et essences.

Ils contiennent également un pourcentage non négligeable de produits constitués par des hydrocarbures plus ou moins polymérisés et déshydrogénés, intermédiaires entre les hydrocarbures et le coke et même de particules de coke proprement dit, obtenus à la suite de cette action thermique, pourcentage d'autant plus élevé que celle-ci a été plus intense.

Ils sont, en général, très visqueux et même solides à la température ordinaire à la sortie des unités de fabrication. On ne peut les employer commercialement tels quels et l'on doit les diluer avec des produits plus fluides. Toutefois, lorsque l'on peut disposer d'une installation convenable pour les véhiculer puis les brûler à une température suffisante, sous cette forme ils constituent un excellent combustible, meilleur que sous forme diluée.

(\*) Le centistokes est une unité de viscosité qui sera définie au chapitre V.

Les fuels de cette catégorie ont des caractéristiques chimiques souvent très différentes de celles du pétrole brut d'origine et ont une constitution hétérogène. Ce sont les plus communs sur le marché.

— Il existe enfin toute une série de produits très divers que l'on baptise fuels et qui sont des résidus de diverses opérations de traitement des pétroles bruts : petrolatums (\*) résidus des opérations de déparaffinage, extraits des opérations de raffinage chimique par solvants, etc... Ils sont cités pour mémoire car ils ne se trouvent pratiquement pas sur le marché.

— exception faite, dans une certaine mesure, des fuels de distillation, résidus ou non, les fuels sont, en général, dilués avec des produits plus légers, de façon à ajuster leurs caractéristiques aux caractéristiques commerciales (en général basées sur la viscosité).

c) *D'après leur classification réglementaire ou commerciale :*

Elle est basée sur la viscosité. On distingue :

— les fuels domestiques de viscosité inférieure à 9,5 à 12 cSk à 20°C ;

— les fuels légers de viscosité comprise entre 29,5 à 49 cSk à 20°C ;

— les fuels lourds n° 1 de viscosité inférieure à 110 cSk à 50°C ;

— les fuels lourds n° 2 de viscosité comprise entre 110 à 310 cSk à 50°C.

Sont également imposées des caractéristiques de : distillation, inflammabilité, congélation, teneur en eau, soufre, sédiments et asphaltes sur lesquels nous reviendrons ultérieurement.

Dans cette classification, il faut distinguer deux catégories de produits :

— le fuel domestique, qui est du gas-oil coloré, pour lequel les qualités de bon combustible diesel sont indifférentes (indice de cétène \*\*).

— les autres fuels qui sont, quelquefois mais assez rarement des résidus directs et la plupart du temps, des produits reconstitués, obtenus par dilution plus ou moins grande (le % de diluant diminuant du premier au dernier) de résidus plus ou moins bien définis.

### 3° Composition.

Il est pratiquement impossible de déterminer, de façon précise, la composition des fuels, surtout ceux de la 2<sup>me</sup> catégorie précédente. D'ailleurs, il y a

peu de tentatives d'examen des fractions lourdes du pétrole, la plupart des études ayant porté sur les fractions les plus légères moins complexes et surtout contenant un nombre relativement limité de constituants. Les fractions lubrifiantes sont, en fait, les plus lourdes qui aient fait l'objet de quelques tentatives d'études de structure. On peut toutefois distinguer :

a) les hydrocarbures proprement dits. Ils sont en très grand nombre et souvent de toutes les familles, surtout lorsqu'il s'agit de produits de craquage. Ce sont, en général, des fractions lourdes dans lesquelles le coefficient  $n$  des formules chimiques peut varier de plusieurs dizaines à plusieurs centaines.

b) les composés organiques divers : oxygénés, azotés, etc... généralement en faibles quantités sauf dans certains fuels (par exemple : ceux en provenance de l'huile de schistes sont relativement riches en composés azotés). Parmi les composés oxygénés, on peut classer tous les produits d'oxydation plus ou moins poussée des hydrocarbures qui se sont formés au cours des réactions chimiques.

Ces composés (asphaltes, brais, etc...) peuvent aller jusqu'aux produits d'oxydation complète puisque l'on y trouve, en général, des particules de coke en suspension.

On peut aussi classer dans cette catégorie, les composés sulfurés : combinaisons organiques dans lesquelles entre le soufre. Celles que l'on trouve dans les fuels, principalement de craquage, sont très complexes. Ce sont plus particulièrement des mercaptans. Ils sont décomposés lors de la combustion et donnent naissance à de l'anhydride sulfureux qui, lorsqu'il se trouve en présence de vapeur d'eau, peut causer de grands dégâts.

c) Les impuretés. — Les fuels étant des résidus contiennent, en général, tous les sels minéraux, sédiments, etc... qui se trouvaient dans le pétrole brut d'origine et qui ont traversé toutes les opérations de traitement sans être physiquement arrêtés ou décomposés. Il y a aussi les produits qui se sont formés au cours du traitement, par exemple : particules de coke et les impuretés en provenance des appareils de traitement, notamment des produits de corrosion (oxyde de fer, etc...) par les composants sulfureux ou chlorhydriques. On y trouve également de l'eau qui, avec ces impuretés, surtout dans les fuels très lourds, a tendance à donner naissance à des émulsions très stables. Lorsqu'elles sont en relativement grande quantité, elles peuvent devenir très gênantes pour la manutention et l'utilisation.

(\*) On appelle ainsi la paraffine huileuse extraite des coupes lubrifiantes généralement au cours des opérations de déparaffinage. Elle contient souvent 50 % de paraffine et 50 % d'huile.

(\*\*) C'est l'indice qui caractérise l'aptitude d'un combustible à brûler dans un moteur diesel. A rapprocher de la notion d'indice d'octane pour les moteurs à explosion.

## CHAPITRE II

### LES CARACTERISTIQUES D'UTILISATION DES FUELS LEURS RELATIONS AVEC LA CONSTITUTION DE CEUX-CI

Le chapitre précédent a montré sommairement la très grande diversité des fuels par leur origine, leur obtention et leur composition. Ce sont, presque toujours, les fractions les plus complexes et les plus hétérogènes parmi celles que l'on peut obtenir à partir des pétroles bruts.

D'une façon générale, ces diverses fractions n'étant pas des produits chimiquement définis ne peuvent être repérés entièrement par les caractéristiques classiques. Aussi, à côté de certaines d'entre elles qui peuvent être utilisées (par exemple : densité, viscosité, etc...) ou de valeurs moyennes susceptibles de remplacer, en partie les précédentes (par exemple : température d'ébullition moyenne), on a créé de nombreuses caractéristiques qui peuvent être appelées caractéristiques d'emploi. Elles sont le résultat d'essais plus ou moins compliqués et qui tentent de se rapprocher le plus possible des conditions pratiques d'utilisation des produits.

Cet aspect du problème « caractéristiques d'utilisation » des produits du pétrole est essentiel pour comprendre l'intérêt de la simplification de leur détermination et surtout pour des utilisateurs qui n'en sont pas toujours avertis.

#### Classement des caractéristiques d'utilisation des fuels en fonction de leur application pratique.

La liste de ces caractéristiques est longue. Il est hors de question d'en faire ici l'énoncé, ni d'indiquer à quel but pratique chacune d'elle correspond.

On peut toutefois les classer en fonction de leur intervention dans les différents aspects de l'utilisation du combustible, classement qui peut les faire intervenir dans plusieurs rubriques.

On aura ainsi les caractéristiques relatives à :

- la marche du matériel (démarrage, régime normal, etc...)
- la puissance calorifique ou énergétique,
- le stockage et la manipulation du produit,
- la bonne conservation de l'état du matériel.

Toutes ces rubriques n'ont pas un égal intérêt. Certaines d'entre elles font davantage intervenir le matériel que le combustible.

Nous ne considérerons que :

1° Les caractéristiques relatives aux qualités thermiques du produit :

- a) le pouvoir calorifique de très loin le plus important,
- b) le pouvoir comburivore, auxquelles se rattache la composition chimique élémentaire.

2° Les caractéristiques relatives à la manutention et à la mise en œuvre du produit, parmi lesquelles nous retiendrons :

- a) viscosité que l'on doit associer à la congélation,
- b) chaleur spécifique et caractéristiques voisines,
- c) teneur en eau et sédiments.

#### Possibilités de détermination de ces caractéristiques.

La détermination de ces caractéristiques nécessite la réalisation d'essais très différents, assez compliqués et mettant en cause des méthodes et des appareillages qui nécessitent des laboratoires bien équipés et spécialisés. Et c'est là où se pose, malgré tout, le problème que la présente étude se propose d'aider à résoudre.

Il existe bien, dans les différents manuels ou revues, des valeurs ou des formules qui permettent une détermination approximative de ces caractéristiques, mais qui risquent d'être insuffisamment précises et même d'entraîner des erreurs grossières si elles ne sont pas utilisées avec discernement car elles ont un caractère hétérogène et proviennent souvent de résultats expérimentaux limités. Elles risquent aussi de n'avoir qu'une valeur « momentanée » car les méthodes de traitement des pétroles bruts ainsi que les sources d'approvisionnement varient, donc les caractéristiques des produits qui en proviennent. Elles varient aussi suivant les pays et l'utilisation de documents étrangers peut entraîner des erreurs importantes, le même mot ne définissant pas forcément le même produit sous toutes les latitudes. Par exemple : des documents datant d'avant la dernière guerre, période pendant laquelle l'approvisionnement en brut se faisait principalement à partir des gisements américains, risquent de

donner des chiffres faux actuellement pour des bruts d'origine Moyen-Orient. Et dans quelques années il y aura encore d'autres changements de ce genre.

Notre but pour résoudre ce problème est de chercher à obtenir, avec une approximation suffisante, les caractéristiques d'utilisation essentielles, énumérées plus haut, au moyen de formules liant celles-ci avec des caractéristiques de base faciles à déterminer pour les fuels, le tout formant un ensemble cohérent.

Mais, on se heurte immédiatement à la difficulté que l'on avait plus ou moins consciemment cherché à esquiver par l'emploi des caractéristiques d'utilisation, à savoir : le lien entre la caractéristique envisagée et ce qui en est la cause réelle, c'est-à-dire souvent la structure du produit. Or, nous avons dit les difficultés rencontrées, surtout pour les fuels, où peu de recherches dans ce sens ont été faites. Nous allons donc examiner rapidement les éléments qui permettent de fixer un choix sur les caractéristiques de base utilisables.

### Constitution et caractéristiques de base

Ce sont les hydrocarbures, qu'ils soient plus ou moins dégradés, qui donnent malgré tout, en général, aux fuels leurs caractéristiques essentielles en tant que combustibles. Les impuretés n'interviennent guère pour modifier éventuellement certaines d'entre elles. C'est donc à leurs propriétés que nous nous adresserons pour connaître, dans la mesure du possible, celles des produits étudiés.

Dans le cadre des caractéristiques recherchées, ce que nous avons dit plus haut, rend difficile le recours à une étude de synthèse à partir des éléments constitutifs.

Heureusement, on peut trouver des caractéristiques physiques classiques qui sont en liaison suffisamment intime avec la nature des hydrocarbures constitutifs pour permettre de caractériser de façon convenable celle-ci, directement ou indirectement. On peut alors chercher à y rattacher les caractéristiques d'utilisation à étudier, ce qui résout le problème posé. Ce sont :

- densité,
- ébullition,
- viscosité,
- point d'aniline,
- poids moléculaire,

auxquelles nous ajouterons l'indice de réfraction et notions analogues.

Elles peuvent ne pas être employées directement et seules, mais par l'intermédiaire de formules plus ou moins complexes liant deux ou trois d'entre elles. On a alors ce que l'on baptise du nom de

facteurs de caractérisation qui sont des facteurs pouvant servir de caractéristiques de base représentatives dans certaines conditions et pour au moins une partie des fractions (2).

Nous allons donc examiner ces diverses caractéristiques plus en détail pour fixer un choix.

### 1° Densité (3)

On peut la définir comme la masse de l'unité de volume d'un corps. Il existe une corrélation très nette, mise en évidence par de nombreuses études entre la constitution chimique des hydrocarbures simples ou complexes et leur densité.

Elle varie avec la structure et le poids moléculaire. Elle croît des paraffines aux aromatiques ayant les mêmes points d'ébullition et varie avec le nombre d'atomes de carbone. Elle croît, en général, avec la température d'ébullition des hydrocarbures dans une même famille.

Enfin, c'est une caractéristique très courante qui, pratiquement, intervient dans toutes les relations classiques.

### 2° Ebullition.

Pour les produits obtenus à partir des pétroles bruts, il n'est, bien entendu, pas question de point d'ébullition dans le sens physique du mot. On établit, en général, des courbes de distillation donnant le poids ou le volume de produit recueilli, dans certaines conditions, pour une température donnée. Il existe donc plusieurs genres de courbes de distillation qui dépendent de l'appareil utilisé. On utilise couramment l'appareil ASTM, (\*) d'où le nom de distillation ASTM.

On définit toute une série de notions équivalentes, entre autres :

- le point d'ébullition moyen qui est la moyenne des températures de la courbe de distillation, les extrêmes une fois enlevés, c'est-à-dire : entre les points 10 et 90 %,
- le point d'ébullition moléculaire moyen qui est le même que ci-dessus, mais rapporté à la courbe de distillation dont les poids ou volume distillés sont remplacés par les poids moléculaires des fractions.

La courbe de distillation est facile à déterminer pour les produits tels que : essence, pétrole, gas-oil, fuels fluides, voire huiles de graissage légères (sous vide), mais pour les produits visqueux, elle est difficile à établir et surtout ne signifie pas grand chose pour les fuels résidus en raison de leur hétérogénéité de constitution. Aussi, cette caractéristique ne peut être retenue pour l'étude qui nous occupe.

(\*) American Society for Testing Materials.

### 3° Viscosité.

Elle fera l'objet d'une étude spéciale, mais elle est trop complexe pour être utilisée (chapitre V).

### 4° Température critique de dissolution dans l'aniline ou point d'aniline.

On appelle ainsi la température à laquelle un mélange à volumes égaux du produit à étudier et d'aniline donne une solution homogène. Le point d'aniline varie avec la nature chimique et le poids moléculaire des hydrocarbures. Ainsi, les hydrocarbures paraffiniques ont les points d'aniline les plus élevés. Dans une même famille, le point d'aniline croît avec le poids moléculaire.

Mais son utilisation pour les fuels n'est guère possible. En effet, pour les hydrocarbures de poids moléculaires élevés, comme sont ceux que contiennent la plupart des fuels, la sensibilité de la détermination diminue, les écarts entre les points d'aniline de produits de même condensation en carbone appartenant à des familles différentes diminuant sensiblement. Aussi, en fait, les déterminations de points d'aniline cessent de devenir intéressantes dès que l'on atteint les fractions lourdes.

Une autre raison, tout aussi décisive, est que les fuels ont une couleur trop foncée pour permettre une détermination de ce genre.

On ne pourra donc utiliser cette caractéristique ni les facteurs de caractérisation qui en découlent.

### 5° Le poids moléculaire.

Le poids moléculaire des hydrocarbures varie avec la nature chimique et le nombre d'atomes de carbone. Il est en liaison avec beaucoup de caractéristiques.

Pour des fractions données, issues du traitement d'un pétrole brut, on définit un poids moléculaire moyen qui caractérise l'ensemble de la fraction.

Mais la détermination directe de cette caractéristique (ébullioscopie, la cryoscopie n'étant pas applicable aux fractions lourdes à cause des paraffines et de la viscosité) est assez délicate, longue et nécessite un laboratoire bien équipé. Par conséquent, il n'est pas intéressant de la retenir dans la perspective de notre étude.

### 6° Indice de réfraction (3)

L'indice de réfraction est le rapport des vitesses de la lumière dans l'air et dans la substance à analyser. Il est en général déterminé à 20°C et pour la raie D du sodium.

On a pu étudier, de façon relativement précise, la corrélation entre la constitution chimique des hydrocarbures et leur indice de réfraction.

Il varie avec la nature chimique et le poids moléculaire. Pour un nombre donné d'atomes de carbone il augmente dans le sens : paraffiniques, naphthéniques, oléfiniques, aromatiques. Dans une même famille, il varie régulièrement avec le poids moléculaire.

La détermination de l'indice de réfraction est une opération relativement simple faite avec un réfractomètre qui est de façon classique dans le pétrole celui de Abbe ou les appareils qui en dérivent notamment l'appareil modifié pour les déterminations relatives aux produits de couleur foncée. On dispose donc d'une caractéristique qui répond aux conditions cherchées, mais elle intervient assez rarement dans les formules courantes.

On pourrait utiliser, à la place de l'indice de réfraction proprement dit, toute une série de caractéristiques connexes qui peuvent, dans tel ou tel cas, se révéler d'un emploi plus commode :

- la dispersion optique qui est la différence des indices de réfraction pour deux longueurs d'onde données,
- la réfractivité spécifique et la réfractivité moléculaire qui font intervenir la densité ou le poids moléculaire. La première varie avec la température (à cause de la densité), la seconde en est indépendante,
- le coefficient moléculaire de réfraction qui est l'indice de réfraction multiplié par le poids moléculaire,
- la dispersion spécifique, qui est la dispersion optique divisée par la densité (et multipliée par 10<sup>4</sup>). Cette caractéristique a été étudiée particulièrement par Monsieur le Professeur DARMOIS,
- la réfraction spécifique.

### 7° Facteurs de caractérisation.

C'est le terme générique utilisé pour désigner des combinaisons caractéristiques de base classiques, déterminées empiriquement et qui permettent souvent de mieux « caractériser » les produits issus du pétrole au moins dans certaines conditions.

#### a) Facteur de caractérisation de Watson (Nelson) (4)

C'est le plus classique puisque souvent on lui donne le nom de « Facteur » de caractérisation ou facteur K.

Il se définit par la formule :

$$K = \sqrt[3]{\frac{T_b}{S}}$$

Tb est le point d'ébullition moléculaire moyen du produit en degrés Fahrenheit absolu (c'est-à-dire : degrés F + 460).

S poids spécifique à 60 °F (15,6 °C).

Il est en relation avec la plupart des caractéristiques courantes. Mais il fait intervenir le point d'ébullition moléculaire moyen et, comme nous l'avons dit plus haut, cette détermination est difficile à faire pour les fuels.

On peut cependant déterminer le facteur K indirectement au moyen des courbes ou formules liant celui-ci à d'autres caractéristiques. Nous aurons donc l'occasion de l'examiner au cours de cette étude et de voir l'intérêt qu'il peut présenter.

b) Constante viscosité - densité.

Ce facteur de caractérisation fera l'objet d'une étude plus loin.

## Conclusion.

Compte tenu de sa facilité de détermination (mode opératoire et matériel) et de sa bonne représentativité de la constitution des produits, nous avons choisi la densité comme caractéristique à partir de laquelle seront déterminées les autres caractéristiques et plus particulièrement celles que nous avons retenues pour notre étude.

Nous allons montrer maintenant que ce résultat est possible, avec cette seule caractéristique de base.

## LISTE DES REFERENCES

### CHAPITRE II

- (1) J. PATOUILLET et Y. DURIER. — *Techniques de l'Ingénieur, Volume Généralités, 2<sup>me</sup> tome, Chapitre Carburants et Combustibles Liquides, 2<sup>me</sup> édition 1956.*
- (2) WC. EDMISTER. — *The applications of Thermodynamics to Hydrocarbon processing. The petroleum refiner, Juin 1947 à Juin 1948.*

(3) L. WARD, SKURTZ - W. FULWEILER. — *Determination of density and refractive index of hydrocarbons and petroleum products. General relationships of density, refractive index and related characteristics with structure of hydrocarbons. The science of petroleum - vol. II.*

(4) NELSON. — *Petroleum refinery engineering. Notamment chapitre V. Evaluation of oil stocks.*

### CHAPITRE III

## ETUDE DE LA DENSITE - DETERMINATION

La densité étant choisie comme caractéristique de base représentative d'un produit donné, il est nécessaire de l'examiner de façon plus précise.

### Définitions.

La définition du chapitre précédent doit être complétée et précisée. On distingue, en effet :

— la densité absolue ou masse spécifique qui est la masse de l'unité de volume à une température et pression déterminées. C'est celle donnée au chapitre précédent.

— le poids spécifique, qui est le poids de l'unité de volume, c'est-à-dire : la précédente multipliée par  $g$  accélération de la pesanteur,

— la densité relative qui est le rapport de la masse d'un volume du corps à une certaine température à la masse du même volume d'eau à 4°C. La « certaine » température de détermination de la masse du corps est de 20°C dans les laboratoires.

Mais dans l'industrie on a choisi 15°C. C'est cette définition de la densité que nous emploierons couramment dans cette étude et qui s'écrit d 15/4.

Pour l'industrie du pétrole, il est impossible de ne pas mentionner les mesures anglo-saxonnes suivantes :

— la « specific gravity » qui est le rapport du poids d'un certain volume du corps à 60°F (15,6°C) au poids du même volume d'eau à la même température,

— la « gravity API » qui est liée à la précédente par la formule :

$$API = \frac{141,5}{\text{specific gravity } 60/60^\circ F} - 131,5$$

Elle est d'autant plus grande que le produit est plus léger. Mais nous ne les emploierons ici qu'accèssoirement.

## Variation de la densité avec la température.

Il faut étudier plus complètement cette importante propriété :

### 1° Influence de la température pour les hydrocarbures.

Les variations de la densité des hydrocarbures avec la température suivent une loi linéaire ou éventuellement du deuxième degré.

Voici un extrait du tableau des corrections généralement admises (corrections du Bureau of Standards américain adoptées par l'ASTM, norme D.206) pour les produits qui nous intéressent. Ces corrections ont été transformées en unités métriques.

TABLEAU I

| Densité à 15° C    | Facteur de correction pour 1° C |
|--------------------|---------------------------------|
| 0,800              | 0,00070                         |
| 0,825              | 0,00068                         |
| 0,850              | 0,000655                        |
| 0,875              | 0,000645                        |
| 0,900              | 0,00064                         |
| 0,925              | 0,000635                        |
| 0,950              | 0,00063                         |
| au-dessus de 0,950 | 0,00060                         |

L'irrégularité des intervalles tient au fait que ce tableau est obtenu par combinaison de plusieurs tableaux pour différents hydrocarbures.

Pour les produits contenant une proportion non négligeable de paraffines cristallisables, le coefficient de variation de la densité avec la température subit, en général, une discontinuité due à la cristallisation de celles-ci. Elle est d'autant plus marquée que la teneur en paraffines est plus élevée.

Pour un fuel moyennement paraffineux de densité 0,925, ayant un point de congélation de 35°C environ (\*), le coefficient de variation de la densité avec la température est de 0,00061 par degré au-dessus de 55°C. Ce dernier devient 0,00081 en dessous de 15°C. Ce simple exemple donne l'importance de l'erreur que l'on peut commettre si l'on ne tient pas compte de cette particularité qui se retrouve d'ailleurs pour d'autres caractéristiques.

Le phénomène de cristallisation des paraffines n'étant pas un phénomène instantané, la discontinuité signalée s'étale sur une certaine zone de températures et les valeurs données ci-dessus comportent toute une série d'intermédiaires entre les deux points extrêmes.

(\*) Voir au chapitre V, dans notre numéro 149, mars 1961. On appelle point de congélation la température à laquelle le produit n'accuse plus aucune tendance à l'écoulement.

Toutefois, les corrections données plus haut tiennent compte, dans une certaine mesure, de ce phénomène. La connaissance de cette variation est importante non seulement pour pouvoir évaluer la densité à diverses températures (pour des questions de stockage ou de vente) mais aussi pour la détermination de la densité elle-même car, pour de nombreux fuels, il n'est pas possible de déterminer directement la densité à 15°C.

### 2° Variation de la densité de l'eau avec la température.

Pour les corrections éventuelles lors de la détermination de la densité, il y a intérêt à connaître la variation de la densité de l'eau autour de 4°C.

Le tableau II donne les valeurs à utiliser :

TABLEAU II

| Température    | Densité         | Température | Densité         |
|----------------|-----------------|-------------|-----------------|
|                | <b>0.999</b> .. |             | <b>0.998</b> .. |
| 0              | .. 8681         | 16          | .. 9705         |
| 1              | .. 9267         |             |                 |
| 2              | .. 9679         | 18          | .. 6244         |
| 3              | .. 9922         |             |                 |
| 4              | .. 1            | 20          | .. 2343         |
|                | <b>0.999</b> .. |             | <b>0.997</b> .. |
| 5              | .. 9919         | 22          | .. 8019         |
| 6              | .. 9682         | 24          | .. 3286         |
| 7              | .. 9296         | 25          | .. 0770         |
| 8              | .. 8764         |             | <b>0.996</b> .. |
| 9              | .. 8091         | 26          | .. 8158         |
| 10             | .. 7282         | 28          | .. 2652         |
| 12             | .. 5248         |             | <b>0.995</b> .. |
| 14             | .. 2712         |             |                 |
| 15             | .. 1266         | 30          | .. 6780         |
| 15,6<br>(60 F) | .. 0443         |             |                 |

## Détermination de la densité.

1° Le procédé industriel classique est l'emploi de densimètres. Il existe, pour l'industrie du pétrole, des densimètres normalisés comportant plusieurs séries de graduations. Pour les fuels : (0,800-0,860) (0,850-0,910) (0,900-0,960) (0,950-1,010) (1,000-1,060).

Bien que ces appareils puissent, le cas échéant, rendre service, nous n'en parlerons pas car leur précision est insuffisante.

2° La méthode plus précise, classique, emploie l'appareil appelé pycnomètre. C'est celle que nous avons utilisée dans nos mesures. Nous rappellerons que cet appareil permet de déterminer le poids d'un volume connu de produit à essayer, à une température connue grâce à un thermomètre précis qui fait partie intégrante de l'appareil. Les volumes pour-

ront être déterminés très exactement par ajustement des niveaux liquides à un repère situé sur un tube de très petit diamètre.

Les opérations suivantes sont à faire :

- pesée du pycnomètre vide,
- pesée du pycnomètre plein d'eau distillée bouillie pour mesure du volume à 4°C (ou ramené à cette température),
- vidange, nettoyage et séchage de l'appareil,
- nouvelle pesée de l'appareil vide,
- pesée du pycnomètre plein du produit à mesurer à 15°C (ou ramené à cette température).

#### *Précautions à prendre et corrections.*

a) Puisque les mesures doivent être faites à certaines températures, il y a intérêt, dans la mesure du possible, à les faire à ces températures ou à des températures très voisines de façon à diminuer les corrections qui sont rendues cependant possibles par les tableaux ci-dessus.

Il faut d'autre part que tout le produit soit bien à la température fixée. D'où la nécessité d'attendre que l'équilibre se soit établi et l'intérêt de l'emploi de bains chauffants. Pour diminuer le temps opératoire et éviter les erreurs, il y a intérêt également à faire le remplissage de l'appareil avec un produit à une température un peu supérieure à celle à laquelle la mesure doit être faite.

Nous verrons à ce sujet, plus loin, que ce mode opératoire n'est pas toujours utilisable avec les fuels sans aménagements.

b) Lors de la pesée du récipient vide, celui-ci contient de l'air qui le fausse. En admettant un air à 15°C, 760 mm de mercure et 50 % d'humidité, on devra retrancher 0,0012 g/cm<sup>3</sup> de capacité du pycnomètre.

Il faut bien faire attention que le pycnomètre lui-même soit bien sec (à sécher avant toute mesure).

c) La chaleur dilate le pycnomètre. Le coefficient de dilatation du verre est de 0,000024/d °C, et celui du pyrex 0,0000096/d °C. Pour 10°C cela entraîne une correction de 0,0002 à 0,0001 (pour une densité de 1 et un pycnomètre de 10 cm<sup>3</sup> qui est un type courant). Cette correction n'est pas négligeable.

d) Un certain nombre de précautions sont à prendre : bulles d'air dans l'eau ou dans le produit, ce qui est difficile à éviter avec les fuels ; pycnomètre bien nettoyé et sec à l'intérieur et à l'extérieur. Avec des fuels, nettoyage nécessaire extérieur et intérieur avec un solvant, puis séchage ou essuyage.

#### **Particularités de l'application de la méthode par pycnomètre aux fuels.**

La méthode classique d'emploi du pycnomètre n'offre aucune difficulté spéciale pour les produits suffisamment fluides à 15°C. C'est le cas des fuels dits domestiques et, éventuellement légers, mais encore à condition que leur congélation (telle qu'elle sera définie plus loin chapitre V) soit inférieure à cette température.

Pour les produits visqueux ou à point de congélation élevé, il n'est pratiquement plus possible de faire des mesures directes à la température de 15°C. On peut alors faire appel à deux solutions :

- soit opérer à température plus élevée,
- soit opérer par l'intermédiaire d'un diluant, en général, benzène, toluène ou xylène.

Chacune de ces solutions présente des inconvénients : la première entraîne des corrections relativement importantes, ce qui est toujours ennuyeux ; la deuxième complique le mode opératoire, en augmente la durée et surtout multiplie les causes d'erreurs.

Dans ce dernier cas, on doit en effet procéder aux opérations suivantes :

- pesée du pycnomètre vide,
- pesée du pycnomètre rempli d'eau,
- vidange, nettoyage et séchage,
- pesée du pycnomètre vide,
- pesée du pycnomètre rempli de solvant pour connaître sa densité,
- vidange et nettoyage du pycnomètre,
- pesée de l'appareil vide,
- préparation d'un mélange en proportions connues par pesées du solvant et du produit à essayer,
- pesée du pycnomètre plein du mélange.

On voit donc que l'on a trois opérations à faire, donc risques d'erreurs expérimentales augmentés.

Mais il y a une autre cause d'erreurs qui peut provenir du principe de la méthode elle-même. On admet, en général, que la densité cherchée est obtenue en écrivant que le volume du pycnomètre (mesuré en eau) est égal à la somme des volumes de produit et de solvant contenus dans l'appareil dans les proportions du mélange. Ceci revient donc à considérer que le mélange se fait sans aucune modification de volume en plus ou en moins, simplement selon la loi des mélanges.

Tout en étant valable approximativement, cette hypothèse manque un peu de nuances et il est nécessaire d'y apporter quelques précisions. En effet :

a) Si le fuel contient des paraffines, il y a dissolution partielle possible de celles-ci dans le solvant, ce qui entraîne une augmentation de volume, donc une diminution de la densité.

b) En outre, certains auteurs ont trouvé, dans plusieurs cas, soit des augmentations, soit surtout des diminutions de volume, notamment en mélangeant des résidus lourds avec des produits plus légers. Les variations semblent d'autant plus grandes que les produits sont plus éloignés l'un de l'autre en densité et qu'ils contiennent davantage d'asphalte et de résines. Elles dépendent aussi de la quantité de solvant ajoutée.

De quelques mesures faites, on peut déduire que l'erreur peut être assez importante de l'ordre de 0,1 à 2 % de la densité et même plus, soit en erreur absolue 0,001 à 0,002 g/cm<sup>3</sup>. Cette erreur est très supérieure à l'erreur expérimentale de détermination inadmissible.

On peut donc, à la lueur de ces informations et particulièrement pour les fuels, en conclure qu'il faut être très prudent dans l'emploi de la méthode par mélange. La méthode à température élevée paraît donc préférable, surtout pour ceux contenant de la paraffine. D'ailleurs, nous pourrions rappeler, à cette occasion, les variations de densité du produit signalées plus haut, suivant que la paraffine est cristallisée ou non, ceci en dehors de toute considération d'emploi de solvant. Il faut donc chercher à s'éloigner le plus possible de cette zone de cristallisation pour ne pas risquer d'accumuler les erreurs.

Si, pour des produits très visqueux, on est amené à combiner les deux méthodes solvant et température, il faudra être très circonspect. Ceci dans le cas où l'on ne peut avoir recours à une troisième méthode que nous ne faisons que citer ici en passant, qui est la méthode par flottaison et qui s'adresse aux produits quasi solides.

#### Précision des mesures faites avec le pycnomètre.

La densité est donnée par une formule du type  $p/Po$ . L'erreur relative maxima est égale à la somme des erreurs relatives sur les deux termes.

a) Le poids d'eau contenue dans le pycnomètre est la différence entre deux pesées. L'erreur maxima commise est donc égale à deux fois l'erreur sur une pesée. La balance utilisée par nous était graduée en mg avec lecture possible au 1/10 mg. D'où l'erreur maxima 0,0002 g.

— La mesure est faite à une température qui est lue avec un thermomètre gradué au 1/10 de degré C. On fait donc une lecture dont la précision ne dépasse guère 5/100 de degré C. Pour une mesure faite aux environs de 15°C, le tableau 3 bis montre que l'on fait, sur le poids d'eau, une erreur de 0,00015 g par degré C. Pour 5/100 de degré C, cette erreur est 0,0000075. Le pycnomètre ayant 10 cm<sup>3</sup>, on a une erreur totale de 0,000075 g. Si la mesure est faite aux environs de 10°C, l'erreur se réduit à 0,00005 et elle diminue quand on se rapproche de 4°C.

— Enfin, on commet une erreur sur le remplissage du pycnomètre. La tige portant l'index gradué qui permet l'ajustement, a, au plus, 1 mm de diamètre intérieur, soit 0,8 mm<sup>2</sup> de section. Si on fait la lecture de la position du ménisque à 0,1 mm près, on a une erreur 0,0001 maxima.

L'erreur totale sur la détermination de l'eau est donc 0,00035 g.

b) Pour les mesures relatives au fuel, on a les mêmes erreurs, sauf pour l'erreur de lecture de température. En effet, une erreur de 1° pour un fuel de densité comprise entre 0,920 et 0,950 est de 0,00064 g. Pour 5/100 de degré C et un pycnomètre de 10 cm<sup>3</sup>, elle est de 0,00032 g.

L'erreur totale sur le fuel sera alors de 0,0006 g.

c) Toutes les autres corrections étant supposées faites, on a :

erreur relative totale sur la densité :

$$\frac{0,0006}{9,3} + \frac{0,00035}{10} = 0,01 \%$$

d'où en valeur absolue : 0,0001 g/cm<sup>3</sup> environ.

Remarques. — Nous avons dit plus haut que les pesées étaient faites à 1/10 de mg près. Cette erreur est un minimum. Pour plus de sécurité, nous admettons que l'erreur totale est de : 0,00015 g/cm<sup>3</sup>.

— On peut voir que les corrections d'air dans le pycnomètre et de dilatation de celui-ci par la chaleur — surtout si on opère à des températures supérieure à 15°C — ne sont pas négligeables.

d) Bien entendu, si l'on utilise la méthode par solvant, l'opération supplémentaire de détermination de la densité du solvant entraîne, elle aussi, des erreurs supplémentaires que l'on peut estimer également à 0,0006 g.

L'erreur totale devient donc alors 0,00016 g/cm<sup>3</sup> et estimée, comme cela a été dit plus haut à 0,0002 à 0,00025, sans compter bien entendu les erreurs éventuelles dues au mélange.

## CHAPITRE IV

### CARACTERISTIQUES D'UTILISATION RELATIVES

#### AUX QUALITES THERMIQUES DES FUELS

Les caractéristiques qui permettent d'apprécier les qualités de ces combustibles en tant que tels sont :

- A) Le pouvoir calorifique,
- B) Le pouvoir comburivore.

Elles permettent de savoir quelle quantité de chaleur et quelle température théorique de combustion on pourra obtenir avec le combustible essayé. En outre, la deuxième caractéristique permettra de déterminer les éléments de construction du foyer et des installations annexes.

#### A) POUVOIR CALORIFIQUE

Si l'on compare les fuels aux combustibles solides ordinaires (charbons) on voit que le pouvoir calorifique des premiers varie dans de moins grandes proportions que celui des seconds. Aussi, l'on considère classiquement que les fuels ont un pouvoir calorifique de 10.000 cal/kg et que l'on se contente de ce chiffre dans la plupart des calculs.

Toutefois, cette approximation est assez grossière, les pouvoirs calorifiques des divers fuels pouvant différer d'au moins 10 %.

#### Rappel de définitions.

Le pouvoir calorifique est le nombre de calories dégagées par la combustion complète de 1 g de combustible dans certaines conditions. On peut envisager :

- le pouvoir calorifique supérieur du combustible à l'état sec sous volume constant, les produits ramenés à 0° C (eau condensée),
- le pouvoir calorifique supérieur du combustible à l'état sec sous pression constante, les produits ramenés à 0° C (eau condensée),
- le pouvoir calorifique inférieur du combustible à l'état sec et pression constante mais eau non condensée, c'est-à-dire à l'état de vapeur.

Si (Pcs) v est le pouvoir calorifique supérieur à volume constant, le combustible étant à l'état sec,

(Pcs) h est le pouvoir calorifique supérieur, le combustible étant à l'état humide,

(Pcs) p est le pouvoir calorifique supérieur à pression constante, le combustible étant à l'état sec,

(Pci) est le pouvoir calorifique inférieur, e la teneur en eau du combustible

H le % d'hydrogène en poids du combustible,

$\Delta V$  la variation de volume des produits de la combustion à pression constante,

on peut passer de l'une aux autres de ces diverses notions par les formules suivantes :

$$(Pcs) = (Pcs) h \times \frac{100}{100 - e}$$

$$(Pcs) p = (Pcs) v - 0,54 \frac{\Delta V}{2,24} \text{ mth/kg de combust.}$$

$$(Pci) = (Pcs) p - \left( \frac{e + 9H}{100} \right) 600 \text{ mth/kg de combust.}$$

#### Détermination du pouvoir calorifique par la méthode directe.

Le procédé consiste à brûler en vase clos, sous pression d'oxygène, de façon à obtenir une combustion complète et instantanée, un poids connu du combustible à essayer.

La quantité de chaleur dégagée est mesurée par un calorimètre, les mesures subissant certaines corrections.

#### Appareillage.

Nous avons utilisé comme appareillage une bombe Mahler à deux pointeaux, modifiée par LANDRIEUX, à enceinte chauffante remplie d'une masse d'eau chauffable électriquement et destinée à protéger le calorimètre lui-même de l'influence de l'ambiance extérieure en lui substituant une enceinte à température prédéterminée et peu variable.

Le thermomètre du calorimètre est gradué au 1/100 de degré C et on peut lire avec un viseur optique le 1/1000. Le thermomètre de l'enceinte permet de lire le 1/10 de degré C seulement.

#### Mode opératoire.

Le mode opératoire est le mode classique : 0,6 à 0,7 g de produit à essayer, addition de 5 cm<sup>3</sup> d'eau dans la bombe. Réglage de la température de l'enceinte, de façon à être égale à celle du calorimètre proprement dit + 2/3 de l'élévation présumée de température lors de la combustion.

#### Opération en trois périodes :

- période préparatoire pour fixer les lois de variation de l'ensemble dans l'ambiance,
- période principale pendant laquelle se fait la combustion,
- période finale pour détermination de la loi de refroidissement.

Après ouverture, détermination des acidités sulfurique et éventuellement azotique.

#### Résultats - Précision des mesures.

La quantité de chaleur dégagée par la combustion du poids p de combustible est :

$$Q = (M + m) (E + c) - c'$$

M = masse d'eau du calorimètre = 2.200 g

m = valeur en eau du calorimètre de la bombe et de tous les accessoires (voir plus loin sa détermination).

E = élévation de température lue sur le thermomètre entre l'instant de la mise de feu et le maximum en degrés centigrades,

C = correction de température due au refroidissement du calorimètre pendant les opérations, en degrés centigrades,

C' = est une correction due à la chaleur de formation des acides, à la chaleur de combustion du papier et du fer.

Si  $\alpha$  est la quantité d'acide azotique formé

$\alpha'$  celle d'acide sulfurique

b le poids de fer

b' le poids de mica

(poids exprimés en mg.)

$$c' = 0,23 \alpha + 0,73 \alpha' + 3,8 b' + 1,6 b$$

Rappelons qu'en général  $\alpha = 0$ .

les coefficients numériques étant les chaleurs de formation ou de combustion de ces différents corps.

Donc :

$$Q = (M + m) (E + c)$$

$$- (0,23 \alpha + 0,73 \alpha' + 1,6 b + 3,8 b')$$

Si e est le degré d'humidité du combustible essayé, le poids du combustible sec est :

$$p' = p (1 - e/100)$$

et le pouvoir calorifique supérieur à volume constant du combustible sec est :

$$\frac{(M + m) (E + c) - (0,23 \alpha + 0,73 \alpha' + 1,6 b + 3,8 b')}{p (1 - e/100)}$$

#### Précisions :

On  $\alpha$  :

$$(Pcs) v = \frac{Q}{p}$$

L'erreur sur (Pcs) v est égale à la somme des erreurs relatives sur les deux facteurs

$$p = 0,7 \text{ g environ}$$

$$dp = \text{erreur sur la pesée} = 0,2 \text{ mg.}$$

$$dQ = (dM + dm) (E + c) + d(E + c) (M + m) + 0,23 d\alpha + 0,73 d\alpha' + 1,6 db + 3,8 db'$$

$$\text{On admet : } \alpha = 0 \quad d\alpha = 0$$

M = 2200 cm<sup>3</sup> = 2200 g  $dM = 1 \text{ g}$ , erreur de lecture du ménisque de la fiole d'eau permettant de jauger les 2200 cm<sup>3</sup>.

$$m = 500 \text{ environ} \quad dm = 4 \text{ g}$$

$$E + c = 2,5 \text{ à } 3^\circ \text{C} \quad d(E + c) = 2/1000 \text{ de } ^\circ \text{C}$$

$$db = db' = 0,2 \text{ mg, erreur de pesée.}$$

Pour  $\alpha'$  : On détermine l'acidité par dosage à la potasse décinormale. L'erreur de lecture de la burette graduée est de 1/10 cm<sup>3</sup>. Or, 1/10 cm<sup>3</sup> de potasse décinormale correspond à 1/20.000 de molécule d'acide sulfurique, soit environ 0,0005 g. D'où  $d\alpha'$ . On a donc  $dQ = 20,5$ . Comme Q = environ 7500, on déduit que l'erreur relative est de 3 ‰. L'erreur absolue sur le Pcs est donc d'une trentaine de calories au maximum.

#### Détermination de la correction de température.

Compte tenu de l'appareillage utilisé, la correction est faible. Aussi, il suffit d'utiliser la correction de la méthode Mahler. On a eu expérimentalement des erreurs de l'ordre de 0,003 à 0,004 degrés centigrades.

### Détermination de la valeur en eau.

Elle se fait classiquement par une mesure avec l'acide benzoïque cristallisé dont le pouvoir calorifique supérieur est : 6.324 cal/g.

### Relation entre le pouvoir calorifique des fuels et leur densité.

De nombreuses formules ont été données pour représenter cette relation. Mais la formule de Cragoë paraît donner la meilleure approximation :

(Pcs) v = 12.400 — 2.100 d<sup>2</sup> par kg de produit,

d étant la densité à 15°/4°C déterminée comme indiqué plus haut et (Pcs) v le pouvoir calorifique supérieur à volume constant (2).

Cette formule a été établie uniquement expérimentalement à la suite de très nombreux essais et ne repose sur aucune considération théorique. Des courbes tracées à la suite de ces expériences on a déduit la formule ci-dessus.

### Vérification expérimentale de la formule.

Nous avons examiné la formule dans un certain nombre de cas avec des fuels ayant des origines très différentes, tant en ce qui concerne le traitement que le brut d'origine proprement dit.

de déparaffinage d'huiles de graissage. Origine du brut : Alsacien (paraffino-asphaltique) fuel lourd n° 2 à la limite du fuel lourd n° 1, viscosité 80 cSk à 50°c (\*).

L'échantillon 5 est un fuel résidu de distillation sous vide d'huile Webster (américaine) naphénique. Fuel n° 2 viscosité : 300 cSk à 50°C (\*).

L'échantillon 6 est un fuel de craquage thermique d'un résidu de distillation atmosphérique, origine : huile de schistes bitumineux. Fuel n° 2 de viscosité : 265 cSk à 50°C (\*).

Nous avons effectué les mesures du pouvoir calorifique supérieur et de la densité par les méthodes indiquées précédemment tant pour la densité que pour les pouvoirs calorifiques.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau ci-dessous (tableau III).

On voit que l'écart entre mesures et calculs ne dépasse guère, en général, 1 %. Il ne devient supérieur que pour ce fuel de caractéristiques un peu spéciales qu'est le fuel d'huile de schistes. Il est déjà plus important pour le fuel d'origine naphénique alors qu'il est moindre pour les fuels d'origine paraffinique.

Ceci est une caractéristique générale de cette formule, de donner l'écart minimum pour les pro-

TABEAU III

| N° de l'échantillon | Pcs mesuré | d 15°/4°C mesurée | Pcs calculé | Différence  |        |
|---------------------|------------|-------------------|-------------|-------------|--------|
|                     |            |                   |             | en calories | en %   |
| 1                   | 10.680     | 0,8975            | 10.705      | 25          | + 0,23 |
| 2                   | 10.588     | 0,9010            | 10.695      | 107         | + 1,01 |
| 3                   | 10.516     | 0,9335            | 10.570      | 54          | + 0,51 |
| 4                   | 10.540     | 0,9485            | 10.511      | 29          | — 0,28 |
| 5                   | 10.724     | 0,9280            | 10.596      | 128         | — 1,15 |
| 6                   | 9.886      | 1,0315            | 10.166      | 280         | + 2,85 |

Les échantillons 1 et 2 sont des fuels domestiques du commerce (ancienne définition) provenance brut Arabie (paraffinique) traité le premier par craquage thermique, l'autre par craquage catalytique, la viscosité étant ajustée par addition de gas-oil.

L'échantillon 3 est un fuel lourd n° 2 (150 cSk de viscosité à 50°C), origine Arabie, traité par craquage catalytique.

L'échantillon 4 est un fuel de craquage thermique de résidus paraffineux provenant d'une unité

duits plus riches en hydrocarbures paraffiniques. Comme ce sont, à l'heure actuelle, ceux que l'on trouve le plus couramment sur le marché français, on peut admettre en moyenne cet écart maximum de 1 %. En tout cas, il n'est pratiquement jamais supérieur à 3 %. Or l'écart maximum entre les pouvoirs calorifiques des fuels est de 9.800 à 11.100, c'est-à-dire : 1.300 calories. L'écart donné par la formule est de l'ordre de 100 calories avec un maximum de 300 calories. On voit donc que l'on peut, avec cette méthode simple, différencier très facilement les écarts entre les pouvoirs calorifiques des divers fuels.

(\*) La définition des viscosités centistokes est donnée au chapitre V.

## Relations entre les divers pouvoirs calorifiques —

### Relation entre la densité et la teneur en hydrogène.

Nous avons rappelé les divers pouvoirs calorifiques qui peuvent être employés : supérieurs à pression constante, à volume constant et inférieur.

Ils font intervenir, outre la teneur en eau, la teneur en hydrogène. Cragoë a déterminé (2) également une formule expérimentale établie de la même façon que la précédente, reliant cette teneur en hydrogène avec la densité ( $d_{15^{\circ}/4^{\circ}C}$ ).

$$\% H = 26 - 15 d \quad \% H \text{ étant calculé en poids.}$$

Elle permet donc d'effectuer les transformations voulues.

Nous reviendrons sur cette formule au sous-chapitre B ci-après.

### Utilisation du facteur de caractérisation K dans la relation pouvoir calorifique - densité.

Dans le cadre des relations entre le facteur de caractérisation K et les autres caractéristiques des produits, on a pu établir les courbes fig. 2 donnant graphiquement la relation entre le pouvoir calorifique supérieur et la densité pour les divers facteurs de caractérisation.

Pour les différents produits qui ont fait l'objet de l'examen ci-dessus, on obtient les facteurs K suivants en partant de la densité et du pouvoir calorifique qui sont connus :

TABEAU IV

| N° de l'échantillon | Valeur de K                        |
|---------------------|------------------------------------|
| 1                   | 11,6                               |
| 2                   | 11,25                              |
| 3                   | 11,3                               |
| 4                   | 11,6                               |
| 5                   | 11,5                               |
| 6                   | hors des limites (fuel de schiste) |

Si, compte tenu de la diversité d'origine, de traitement et de caractéristiques de ces échantillons, l'on compare ces chiffres avec les valeurs de K qui, pour des produits de même origine peuvent varier de 0,2 à 0,8 points et pour des produits différents comme origine et comme traitement s'échelonnent de 9,5 à 12,5, on constate que les valeurs obtenues sont relativement bien groupées.

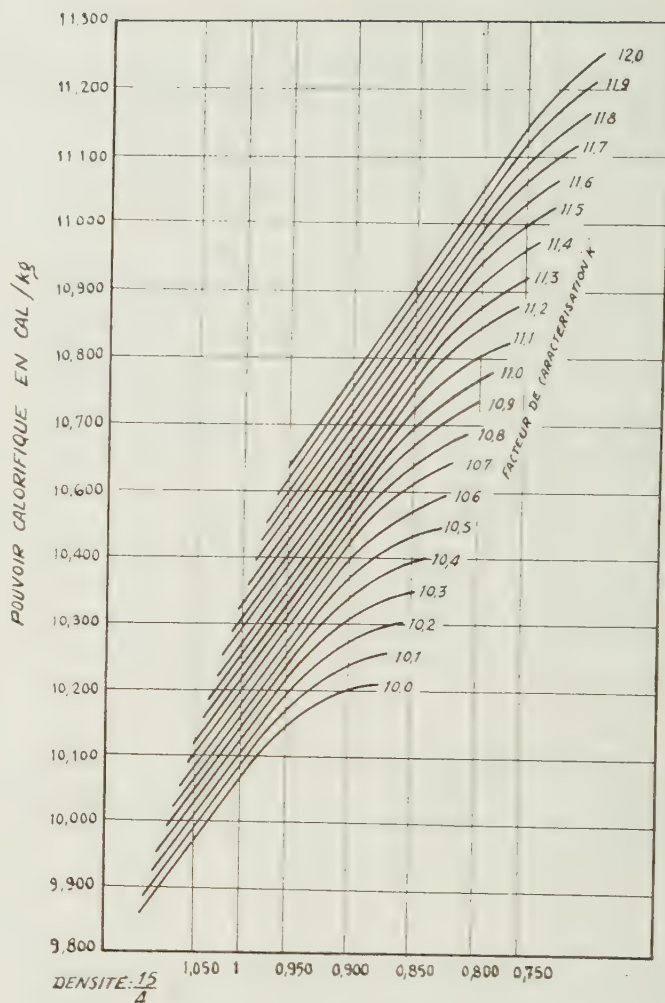


Fig. 1. — Variation du pouvoir calorifique supérieur en fonction de la densité pour différents facteurs de caractérisation "K".

## B) POUVOIR COMBURIVORE

### Rappel de définitions.

Le pouvoir comburivore est la quantité de comburant nécessaire et théoriquement suffisante pour brûler entièrement 1 kg de combustible. L'excès d'air est la quantité d'air réellement utilisée en supplément du pouvoir comburivore et exprimée en % de ce dernier.

Si  $\alpha$  est le pouvoir comburivore, A l'air réellement admis au foyer, on a :

$$\text{excès d'air } e = 100 \frac{A - \alpha}{\alpha} \%$$

La température théorique de combustion est la température à laquelle seraient portés les produits de la combustion si celle-ci était effectuée sans excès d'air et sans pertes parasites, c'est-à-dire : en considérant que la chaleur dégagée calculée sur la base du pouvoir calorifique (en général inférieur) est entièrement utilisée pour réchauffer ces produits de la combustion.

Le pouvoir fumigène est le volume de fumées sèches ou humides que peut produire le combustible brûlant sans excès d'air.

Ces diverses définitions permettant de montrer l'intérêt de cette notion qui est à la base de la détermination des éléments d'une installation de combustion (chambre de combustion, carnaux de fumées) et des accessoires (ventilateurs, cheminées, etc...).

### Détermination du Pouvoir Combustif.

Le pouvoir combustif n'est pas déterminé expérimentalement mais calculé.

Ce calcul fait intervenir la connaissance de la composition du produit en ses éléments C, H, O, S, N, etc... Dans le cas des fuels seuls les éléments C, H, S, sont, en fait, à prendre en considération. La teneur en azote est, en général, inférieure à 0,5 % dans les pétroles bruts. Elle atteint 1,5 % dans certains cas et ne la dépasse que dans les huiles de schistes bitumineux.

En admettant que l'air soit composé de 23 % en poids d'oxygène et de 77 % d'azote et les teneurs en carbone, hydrogène et soufre étant

$$\frac{C}{100} \quad \frac{H}{100} \quad \frac{S}{100}$$

On a :

$$A = \frac{8}{23} \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} \right) \text{ en kg par kg de combust.}$$

Il existe des abaques permettant de déterminer A pour une composition élémentaire donnée du combustible.

Le volume d'air est obtenu en divisant A par 1,293 (volume exprimé en m<sup>3</sup>).

La quantité de fumées donnée par la combustion est en poids :

$$(1 + A) \text{ kg par kg de combustible brûlé.}$$

La détermination du pouvoir combustif en volume, qui est pratiquement la plus intéressante, se fait par un calcul simple et donne des m<sup>3</sup>/kg de combustible :

$$\frac{26,73}{100} \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} \right) + \frac{5,58}{100} H + \frac{22,4}{100} \left( \frac{E}{18} + \frac{N}{28} \right)$$

Dans le cas de la plupart des fuels N est négligeable et peut être supprimé (sauf dans le cas des fuels provenant des huiles brutes de schistes bitumineux).

Si la teneur en eau E peut être considérée également comme négligeable, le terme

$$\frac{22,4}{100} \left( \frac{E}{18} + \frac{N}{28} \right)$$

est à supprimer. De toute façon, au chapitre suivant, on verra comment déterminer la valeur de E.

Si l'eau est condensée, on doit supprimer non seulement le terme E, mais aussi l'eau de combustion et la formule devient :

$$\frac{26,73}{100} \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} \right) - \frac{5,58}{100} H + \frac{22,4}{100} \frac{N}{28}$$

avec la même remarque que ci-dessus pour N.

### Détermination de la constitution - Analyse élémentaire.

On utilise pour faire cette détermination une grille à analyse organique. Son principe consiste à brûler, en présence d'oxyde de cuivre et dans un courant d'oxygène, un poids connu de la substance. On dose le gaz carbonique et l'eau formée.

Nous avons utilisé, pour les mesures, la grille mise au point au Conservatoire des Arts et Métiers par M. le Professeur WAHL.

Il comprend :

- un appareil d'émission d'oxygène (cloche à eau) puis le dispositif de purification du gaz (potasse, Cl<sup>2</sup> Ca, SO<sub>4</sub> H<sub>2</sub>) ;
- la grille proprement dite, constituée d'un tube de quartz. La nacelle contenant le produit à analyser y est placée et est entourée de toile de cuivre et d'oxyde de cuivre en aiguilles avec 2 ou 3 % de bichromate de plomb. Elle peut être chauffée séparément en trois zones différentes.
- un ensemble d'analyse des gaz de combustion constitué par des absorbeurs ponce sulfurique et potasse liquide,
- du dispositif de régulation du courant gazeux réalisé par écoulement d'eau.

## Mode opératoire.

L'opération comprend :

— une phase préliminaire pendant laquelle on chasse l'eau éventuellement condensée lors des opérations antérieures ou provenant de l'air, puis on fait passer l'oxygène pour balayer le tube et réoxyder l'oxyde de cuivre réduit précédemment. On prépare les opérations et on branche le système d'absorption.

— la phase opératoire proprement dite. Les vitesses de chauffage et de l'oxygène sont réglées pour que l'opération ne soit pas trop rapide. Elle dure de 50 à 60 mm.

— la phase terminale. On force le courant d'oxygène pour balayer l'appareil, on arrête les brûleurs, on laisse refroidir et on démonte après avoir isolé les absorbeurs que l'on pèse.

## Résultats.

La pesée des absorbeurs à potasse donne le poids de gaz carbonique. Le soufre brûle en donnant de l'anhydride sulfureux mais celui-ci est oxydé immédiatement par le bichromate de plomb qui donne du sulfate de plomb et du bichromate neutre. Le soufre est ainsi fixé et ne va pas dans la potasse. Donc seul le gaz carbonique formé est responsable de l'augmentation de poids des absorbeurs à potasse mais le soufre n'est pas dosé.

Le poids d'hydrogène est donné par :  
poids d'eau  $\times$  1/9

Le poids de carbone est donné par :  
poids de gaz carbonique  $\times$  3/11

On rapporte ces poids au poids de combustible sec utilisé pour la mesure.

La période de préchauffage permet le séchage du combustible, donc l'augmentation de poids de l'absorbeur à acide sulfurique ne provient, en principe, que de l'eau formée par combustion de l'hydrogène.

On peut connaître l'azote, le cas échéant, en absorbant l'oxygène excédentaire, par du phosphore. Il reste, en principe, l'azote. Le résultat est assez peu précis.

## Précision

Les erreurs sont dues uniquement aux pesées, mises à part, bien entendu, les erreurs dues à une mauvaise manipulation, à l'emploi d'oxygène trop impur, etc...

La formule donnant le résultat est :

— pour l'hydrogène :

$$\frac{p/9}{P}$$

p = poids d'eau recueilli dans le premier absorbeur à ponce sulfurique,

P = poids de combustible sec essayé.

L'erreur sur p et P est 0,2 mg

p = environ 150 mg      P = 125 mg

L'erreur est donc de 0,3 % ;

— pour le carbone :

$$\frac{p' \times \frac{3}{11}}{P}$$

p' = poids de gaz carbonique recueilli.

Les erreurs sont les mêmes que ci-dessus, mais comme il faut peser deux absorbeurs à potasse, on double l'erreur :

p' = environ 400 mg      P = 125 mg

L'erreur est donc 0,2 % c'est-à-dire : le même ordre de grandeur pour les deux déterminations.

## Détermination du soufre.

Le précédent procédé ne permet pas de déterminer la teneur en soufre. Le procédé le plus précis de détermination est le procédé à la bombe décrit à l'occasion de la détermination du pouvoir calorifique. D'ailleurs, cette détermination est faite obligatoirement à cette occasion.

On peut aussi utiliser le procédé dit PB OCCR mis au point par l'Office Central de Chauffage Rationnelle, plus simple et plus rapide. Il en existe d'ailleurs beaucoup d'autres.

L'appareillage comprend :

— un dispositif de combustion du fuel constitué par une sorte d'entonnoir en verre pyrex renversé portant une résistance chauffante supérieure et coiffant un réchaud sur lequel est placé le creuset contenant le fuel.

— d'un absorbeur formé par un barboteur à boules contenant une solution d'eau oxygénée neutralisée par de la soude avec hélianthine comme indicateur colorant. Un dispositif permet d'aspirer les gaz de combustion à travers le barboteur.

### Mode opératoire et résultats

On brûle très lentement le fuel en agissant d'abord sur la résistance chauffante supérieure, puis sur l'inférieure.

L'oxydation de l'anhydride sulfureux formé par l'eau oxygénée donne de l'acide sulfurique qui est dosé.

Lors des études de mise au point de cette méthode, l'expérience a prouvé qu'il ne restait pratiquement plus de traces de composés sulfurés dans les gaz sortant après l'absorbeur. Les résultats obtenus sont, en général, très constants.

### Précision.

La principale erreur est commise au dosage. Si l'on estime que l'on fait une erreur de  $1/10 \text{ cm}^3$  à la lecture, ceci correspondant à  $0,005 \text{ g}$  d'acide sulfurique et  $0,00016 \text{ g}$  de soufre, avec  $1 \text{ g}$  de produit essayé et une teneur en soufre qui varie de 1 à 4 ou 5 %, on obtient une erreur sur le poids de soufre qui varie de 0,3 à 1,5 %.

### Relations entre le pouvoir comburivore et les notions dérivées et la densité.

Nous aurions pu compléter l'étude précédente sur le pouvoir calorifique en indiquant que celui-ci peut se calculer en partant de la constitution dans les divers éléments combustibles C, H, S, c'est-à-dire : des résultats de l'analyse élémentaire. Ceci est d'ailleurs tout à fait concevable puisque cette caractéristique est liée à la constitution.

On peut écrire :

$$P_{cs} = 1/100 (\alpha C + b H + c S)$$

$\alpha$ ,  $b$ ,  $c$ , étant des coefficients qui dépendent : du pouvoir calorifique supérieur propre du carbone, de l'hydrogène et du soufre, des chaleurs de formation des produits, de leur combustion et des chaleurs de décomposition des combinaisons dans lesquelles sont entrés ces éléments.

Diverses formules ont été proposées. Parmi les plus classiques pour les hydrocarbures, on a :

$$P_{cs} = 85 C + 270 H + 30 S$$

C, H, S, étant les % en poids en carbone, hydrogène et soufre. On y néglige l'oxygène et l'azote (5).

On a vu que le pouvoir comburivore était donné par la formule :

$$A = \frac{8}{23} \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} \right)$$

où C, H, S ont la même signification que ci-dessus.

Or, les deux relations ont une forme similaire. On peut donc penser les rapprocher et chercher une liaison entre elles. La plus simple qui peut être envisagée est la proportionnalité.

$$P_{cs} = kA$$

$$\text{ou } k \frac{8}{23} \left( \frac{C}{3} + H + \frac{S}{8} \right) = 85 C + 270 H + 30 S$$

$$\text{ou } 85 C + 270 + 30 S =$$

$$\frac{85}{270} C + \frac{270}{270} H + \frac{30}{270} S = \frac{1}{3,15} C + H + \frac{1}{9} S$$

Ces coefficients sont très voisins de  $1/3$ , 1 et  $1/8$ . On peut donc admettre la proportionnalité. Pour qu'elle soit réalisée il faudrait prendre :

$$P_{cs} = 86,5 C + 260 H + 32,5 S$$

et dans ce cas :

$$k = 747,8 \text{ et } P_{cs} = 747,8 A$$

### Vérification expérimentale de la formule.

Nous avons vérifié cette formule sur un certain nombre d'échantillons choisis volontairement très différents :

— L'échantillon n° 1 est un résidu de distillation atmosphérique (après enlèvement des fractions de tête jusqu'au gas-oil partiellement) du Kentucky paraffino, asphaltino, naphtéinique d'une viscosité d'environ 65 cSk à  $50^\circ\text{C}$ , donc pouvant être considéré comme un fuel lourd n° 1, d'après la classification commerciale.

— L'échantillon n° 2 est un résidu de craquage thermique issu du même brut, d'une viscosité très élevée qui sort des caractéristiques commerciales et ne peut être utilisé que dans des installations spéciales. C'est un produit de base qui doit être dilué avec du gas-oil pour être commercialisé.

— L'échantillon n° 3 est un fuel de craquage d'origine mexicaine paraffino-asphaltique, très sulfureux, d'une viscosité très élevée pour lequel on fera la même remarque que pour l'échantillon précédent.

— L'échantillon n° 4 est un fuel résidu d'origine californienne paraffino-naphtéinique, peu sulfureux, d'une viscosité à  $50^\circ\text{C}$  égale à 400 cSk, c'est-à-dire au-delà de la limite du fuel n° 2 commercial (correspond au fuel dit fuel bunker).

— L'échantillon n° 5 est un fuel domestique alsacien de distillation paraffinique moyennement sulfureux (ancienne définition).

TABLEAU V

| Echantillon<br>N° | Pcs<br>mesuré | Composition % en poids |       |      | En kg/kg<br>Pouvoir comburivore calculé |               | Ecart<br>% |
|-------------------|---------------|------------------------|-------|------|-----------------------------------------|---------------|------------|
|                   |               | C                      | H     | S    | Par l'analyse<br>élémentaire            | Par le<br>Pcs |            |
| 1                 | 10.800        | 87,1                   | 12,53 | 0,22 | 14,45                                   | 14,46         | + 0        |
| 2                 | 9.998         | 90,6                   | 8,49  | 0,41 | 13,46                                   | 13,35         | — 0,8      |
| 3                 | 10.283        | 84,02                  | 10,06 | 4,93 | 13,45                                   | 13,71         | + 2        |
| 4                 | 10.464        | 84,67                  | 12,36 | 1,16 | 14,15                                   | 13,98         | — 1,1      |
| 5                 | 10.724        | 86,2                   | 12,3  | 0,7  | 14,3                                    | 14,35         | + 0,35     |
| 6                 | 10.423        | 87,5                   | 11,3  | 0,4  | 13,95                                   | 14            | + 0,35     |

— L'échantillon n° 6 est un fuel résidu de distillation d'origine russe (Caucase) naphténo-paraffinique, d'une viscosité à 50°C égale à 200 cSk, c'est-à-dire un fuel lourd n° 2.

Le tableau ci-dessus donne pour chacun d'eux les diverses valeurs mesurées et calculées avec les écarts correspondants.

L'écart entre la mesure et la méthode calculée reste faible, de l'ordre de 1 à 2 %. L'écart est le plus grand pour les produits riches en produits autres que C et H. Il faut remarquer que 4,93 est déjà une très forte teneur en soufre.

#### Relation avec la densité.

Le pouvoir calorifique supérieur étant lié à la densité par la formule donnée précédemment :

$$Pcs = (12.400 - 2.100 d^2)$$

le pouvoir comburivore sera donc lié aussi à la densité, par la formule :

$$A = \frac{12.400 - 2.100 d^2}{747,8}$$

- On peut facilement trouver le volume d'air nécessaire en divisant par 1,293,
- On a également facilement le poids de fumées  $(1 + A)$ ,
- Le calcul du volume des fumées fait intervenir la teneur en hydrogène que l'on sait calculer d'après la densité :

$$H \% = 26 - 15 d$$

On peut donc aussi établir la formule suivante en fonction de d avec vapeur non condensée :

$$\begin{aligned} \text{volume en m}^3 &= \frac{1.026}{1.000} (12.400 - 2.100 d^2) \\ &+ \frac{5,58}{100} (26 - 15 d) + 22,4 \left( \frac{E}{18} + \frac{N}{28} \right) \end{aligned}$$

N et E pouvant être négligés si le fuel est sec (pour E) avec vapeur condensée :

$$\begin{aligned} &\frac{1.026}{1.000} (12.400 - 2.100 d^2) - \frac{5,58}{100} (26 - 15 d) \\ &+ 22,4 \frac{N}{28} \quad (\text{terme nul en général.}) \end{aligned}$$

#### Précision

L'erreur maxima que l'on peut faire sur la détermination du pouvoir comburivore est égale à la somme des erreurs relatives commises sur les termes.

- Erreur sur la détermination du pouvoir calorifique supérieur par la formule de Cragoë : 1 %, maximum 3 %, compte tenu des indications ci-dessus.
- Erreur sur la détermination du pouvoir comburivore par la formule de proportionnalité avec le pouvoir calorifique supérieur : 1 %, maximum 2 %.

c'est-à-dire normalement 2 % avec maximum de 5 %. Elle n'est pas négligeable mais, dans le cas présent, n'a pas une importance considérable car les installations sont calculées pour avoir une marge de sécurité de plusieurs dizaines de %.

#### Vérification expérimentale.

Elle est faite sur les mêmes échantillons que ci-dessus :

Les colonnes 3, 6, 7 sont les mêmes que celles du tableau précédent. On voit donc que l'on a eu en moyenne une erreur qui est comprise entre 0 et 2 %, et qui ne dépasse pas 3 %. Il y a donc vérification de ce qui a été dit plus haut.

TABLEAU VI

| Echantillon<br>N° | Densité | Pouvoir comburivore calculé  |                |         |                            |         |
|-------------------|---------|------------------------------|----------------|---------|----------------------------|---------|
|                   |         | Par l'analyse<br>élémentaire | Par la densité | Ecart % | Pour le Pcs<br>directement | Ecart % |
| 1                 | 2       | 3                            | 4              | 5       | 6                          | 7       |
| 1                 | 0,9070  | 14,45                        | 14,25          | — 1,37  | 14,46                      | + 0     |
| 2                 | 1,0491  | 13,46                        | 13,63          | + 1,26  | 13,35                      | — 0,8   |
| 3                 | 0,9872  | 13,45                        | 13,84          | + 2,9   | 13,71                      | + 2     |
| 4                 | 0,9540  | 14,15                        | 14             | — 1,07  | 13,98                      | — 1,1   |
| 5                 | 0,8661  | 14,3                         | 14,48          | + 1,26  | 14,35                      | + 0,35  |
| 6                 | 0,9489  | 13,95                        | 13,94          | — 0     | 14                         | + 0,35  |

### Retour sur la détermination du pouvoir calorifique et de la teneur en hydrogène.

Il nous a été possible de comparer les valeurs obtenues pour le pouvoir calorifique supérieur par les différentes méthodes :

- méthode par la densité (formule de Cragoë),
- méthode par l'analyse élémentaire avec la formule classique ( $85\text{ C} + 270\text{ H} + 30\text{ S}$ ),

- enfin, par la méthode de l'analyse élémentaire, mais avec la formule classique modifiée pour arriver à la proportionnalité avec la formule du pouvoir comburivore ( $86,5\text{ C} + 260\text{ H} + 32,5\text{ S}$ )

TABLEAU VII

| Echantillon<br>n° | Pcs<br>mesuré | Pcs calculé par |         |                                     |         |                                     |         |
|-------------------|---------------|-----------------|---------|-------------------------------------|---------|-------------------------------------|---------|
|                   |               | Densité         | Ecart % | Analyse<br>élémentaire<br>formule 1 | Ecart % | Analyse<br>élémentaire<br>formule 2 | Ecart % |
| 1                 | 10.800        | 10.670          | — 1,2   | 10.807                              | + 0     | 10.807                              | + 0     |
| 2                 | 9.998         | 10.192          | + 1,95  | 10.005                              | + 0     | 10.073                              | + 0,75  |
| 3                 | 10.283        | 10.358          | + 0,73  | 10.018                              | — 2,58  | 10.060                              | — 2,07  |
| 4                 | 10.464        | 10.488          | + 0,22  | 10.590                              | + 1,2   | 10.634                              | + 1,63  |
| 5                 | 10.724        | 10.822          | + 0,91  | 10.664                              | — 0,56  | 10.676                              | — 0,45  |
| 6                 | 10.423        | 10.406          | — 0,16  | 10.497                              | + 0,71  | 10.511                              | + 0,84  |

Les ordres de grandeur des erreurs restent les mêmes quelles que soient les formules employées. Il se trouve que, dans ce cas, la formule par la densité donnerait les écarts les plus faibles.

En général, les valeurs du pouvoir calorifique trouvées par la formule basée sur l'analyse élémentaire (formule 2) sont supérieures à celles données par la formule 1. Cela tient au fait que le coefficient

de la teneur en carbone C %, dans la deuxième formule, est plus grand que dans la première et comme cette teneur est importante, il s'ensuit pour l'ensemble une valeur supérieure.

On peut profiter aussi des mesures faites pour l'analyse élémentaire, pour vérifier la formule de Cragoë relative à la teneur en hydrogène. A partir des mêmes échantillons, on peut établir le tableau ci-dessous :

TABLEAU VIII

| Echantillon<br>n° | Teneur en H<br>déterminée | Densité | Teneur en H<br>calculée | Ecart en % |
|-------------------|---------------------------|---------|-------------------------|------------|
| 1                 | 12,53                     | 0,9070  | 12,395                  | — 0,1      |
| 2                 | 8,49                      | 1,0491  | 10,265                  | + 20,8     |
| 3                 | 10,06                     | 0,9872  | 11,195                  | + 11,4     |
| 4                 | 12,36                     | 0,9540  | 11,690                  | — 5,4      |
| 5                 | 12,3                      | 0,8661  | 13,010                  | + 5,7      |
| 6                 | 11,3                      | 0,9489  | 11,765                  | + 4        |

L'erreur reste de l'ordre de 0 à 6 % sauf deux cas aberrants correspondant aux échantillons 2 et 3. Ceux-ci correspondent à des produits très lourds, absolument hors commerce, et par conséquent, fortement déshydrogénés, avec un rapport H/C anormalement bas.

Un calcul sur la base de valeurs moyennes montre que, pour une erreur de 10 % sur la teneur en hydrogène (ce qui est fort), on a une erreur inférieure à 3 % sur le volume de fumées (détermination

dans laquelle intervient la teneur en hydrogène). Or, les appareils et circuits de fumées sont calculés avec une marge beaucoup plus considérable.

De même l'erreur calculée sur la détermination du pouvoir calorifique inférieur à partir du pouvoir calorifique supérieur et de la teneur en hydrogène est de l'ordre de 0,5 % pour une erreur de 10 % sur cette dernière. On peut donc admettre que la formule de Craquë est valable pour les fuels du commerce.

## LISTE DES REFERENCES

### CHAPITRE IV

- (1) Professeur VERON. — Cours du Conservatoire des Arts et Métiers. Chaire de thermique industrielle. Détermination du pouvoir calorifique par la bombe calorimétrique.
- (2) CHALEUR ET INDUSTRIE. — Compte rendu du 2<sup>m</sup>e Congrès de chauffage industriel - tome I. Chaleur de combustion des huiles de pétrole, par M. C.S. Craquë.
- (3) DW GOULD. — Heat of combustion of petroleum oils. The science of petroleum - tome II.
- (4) HOUGEN AND WASTON. — Chemical process principles. Vol. I.
- (5) Professeur VERON. — Cours de physique industrielle de l'Ecole Centrale des Arts et Manufactures.

### CHAPITRE V

## CARACTERISTIQUES D'UTILISATION RELATIVES A LA MANUTENTION ET LA MISE EN ŒUVRE DU PRODUIT

Elles sont relatives à son transport jusqu'à l'appareil de combustion (brûleur) et au fonctionnement dans celui-ci.

Ce sont :

les caractéristiques directes :

- la viscosité avec une caractéristique qui lui est liée : la congélation,
- la chaleur spécifique avec quelques autres caractéristiques analogues.

les caractéristiques indirectes :

- la teneur en eau et sédiments qui ne sont pas liées à la nature du combustible.

#### A) VISCOSITE

La viscosité est une caractéristique extrêmement importante pour les fuels. Nous avons même vu plus haut (chapitre I) qu'elle sert de base au classement administratif de ces produits.

Elle conditionne l'écoulement soit lors des remplissages ou vidanges des réservoirs où ils sont stockés, soit dans les canalisations, soit enfin dans le brûleur lui-même, ainsi que leur bonne pulvérisation nécessaire pour une parfaite combustion.

**Rappel de définitions - Unités - Propriétés de la viscosité.**

La viscosité peut être définie comme une mesure de la résistance interne, s'opposant au mouvement d'un fluide en raison des forces de cohésion entre les molécules et les groupements de molécules qui le composent.

Elle apparaît comme un coefficient qui intervient dans la formule donnant la vitesse d'écoulement d'un liquide dans un tube de diamètre D, de longueur l et pour lequel on a une pression d'écoulement P et qui est égale à

$$K \frac{PD^4}{l}$$

Le facteur K est la caractéristique du fluide en écoulement et s'appelle : viscosité absolue.

On en déduit que : la viscosité absolue est celle d'un liquide pour lequel une force de 1 dyne est nécessaire pour déplacer, à la vitesse de 1 cm par seconde, un élément de surface plane de 1 cm<sup>2</sup> par rapport à une autre surface identique éloignée de 1 cm.

Cette unité s'appelle la poise, mais on utilise, en général, la centipoise.

Rappelons que l'on définit aussi d'autres unités :

— la viscosité spécifique ou relative qui est le rapport de la viscosité absolue du produit à la viscosité absolue de l'eau à 20,2° C. Celle-ci est alors 0,0100 poise ou 1 centipoise.

— la viscosité cinématique, qui est égale au rapport de la viscosité absolue du produit à sa masse spécifique.

L'unité est le stokes, mais on utilise plus couramment le centistokes. C'est cette unité qui est utilisée dans le pétrole et à laquelle se réfèrent les règlements administratifs.

— On utilise enfin de nombreuses autres unités, dont l'usage est souvent localisé dans certaines régions du globe alors que le centistokes est d'emploi universel.

Nous citerons :

- a) La viscosité Saybolt Universal ou Furol suivant qu'il s'agit de produits ordinaires ou très visqueux (au-delà de 200 cSk) utilisées aux U.S.A. et dans beaucoup d'autres parties du monde.
- b) Les viscosités Redwood n° 1 et n° 2, même indication que ci-dessus. Utilisées en Grande-Bretagne.
- c) La viscosité Engler. Utilisée en Europe occidentale et notamment en France.

Ces viscosités se définissent comme les résultats des mesures, effectuées avec les viscosimètres du même nom, soit de la durée d'écoulement d'un volume déterminé de liquide à une température donnée (appareils Saybolt et Redwood), soit du quotient de cette durée d'écoulement et de celle de la même quantité d'eau à 20° C (appareil Engler).

*Relations entre ces différentes viscosités.*

Des tableaux ou abaques nombreux existent, donnant les valeurs comparées de ces différentes unités.

Il existe une formule approximative reliant les viscosités Engler aux viscosités cinématiques :

$$\text{viscosité cinématique} = (7,3172 E - \frac{6,3154}{E}) d$$

E = viscosité Engler      d = la densité 15° C/4° C

Elle n'est valable que pour E > 5. Pour E > 10 la formule peut se simplifier et devient :

$$7,3172 E d$$

Pour la viscosité Saybolt, on a aussi la formule :

$$\text{viscosité cinématique} = 0,219 S - \frac{149,7}{S}$$

S étant la viscosité Saybolt.

**Etude des propriétés de la viscosité.**

La plupart des études relatives à la viscosité l'ont été presque exclusivement pour les lubrifiants.

Les notions et résultats dégagés par celles-ci ne sont pas toujours applicables aux fuels avec un égal succès. Ils dépendent de la nature et des caractéristiques des produits envisagés. Pour les produits de distillation directe les résultats sont à peu près valables. Pour ceux de traitement thermique, catalytique ou non, il est impossible de fixer une règle générale quelconque. Ils sont également moins valables pour les produits visqueux que pour les produits fluides.

Malgré cela nous les avons quand même utilisés et leur extension aux fuels a donné des résultats intéressants et nouveaux.

Mais il faut toutefois bien se rappeler que les études de ce genre sont presque essentiellement d'ordre empirique et que les formules qui peuvent être établies ne le sont que sur des bases expérimentales. Par conséquent, elles ne sont, en général, applicables qu'avec une certaine approximation surtout si l'on s'éloigne des conditions analytiques qui ont servi à leur établissement.

### *Variation de la viscosité avec la température.*

La propriété la plus importante de la viscosité est sa variation avec la température.

#### a) Influence de la constitution chimique.

La constitution chimique est le facteur essentiel. Elle intervient tant par la nature des hydrocarbures constitutifs que par le nombre d'atomes de carbone.

D'une façon générale, on peut dire que :

— les hydrocarbures paraffiniques présentent une bonne stabilité à la température, c'est-à-dire que la viscosité a des variations de moindre amplitude lorsque la température varie. Elle croît d'ailleurs avec la longueur de la chaîne mais décroît avec le nombre de chaînes latérales.

— les hydrocarbures aromatiques sont plus visqueux que les paraffiniques correspondants, mais présentent à peu près la même stabilité à la température, (pour des hydrocarbures de même nombre d'atomes de carbone).

— les hydrocarbures naphthéniques sont plus sensibles à la température que les précédents.

Ces indications générales peuvent être complétées par d'autres propres aux hydrocarbures de haut poids moléculaire qui sont ceux que l'on rencontre dans les fuels.

— la stabilité avec la température d'un hydrocarbure naphthénique ou aromatique dont s'allongent les chaînes latérales existantes sans en changer le nombre, augmente dans le même rapport que celui du nombre des atomes de carbone engagés dans des hydrocarbures paraffiniques à celui du nombre de ces carbones engagés dans des hydrocarbures naphthéniques ou aromatiques, c'est-à-dire : dans la mesure où la paraffinité de l'ensemble augmente.

— la présence d'une longue chaîne latérale paraffinique unique augmente davantage la stabilité de la température d'un hydrocarbure donné que celle de deux ou plusieurs chaînes latérales ayant le même nombre total d'atomes de carbone.

— les liaisons oléfiniques dans une chaîne droite augmentent la viscosité mais ont des effets irréguliers sur la stabilité à la température.

Donc, en général : les hydrocarbures aliphatiques à chaîne droite ont une assez basse viscosité, eu égard à leur nombre d'atomes de carbone, mais une bonne stabilité à la température.

Les hydrocarbures contenant des groupes cycliques simples ont une viscosité plus élevée et aussi une bonne stabilité. Celle-ci décroît quand il y a des structures polycycliques.

On peut dire que les considérations ci-dessus donnent éventuellement quelques indications d'ordre général :

— pour les fuels non transformés — notamment de première distillation — quand on en connaît l'origine,

— pour les fuels de craquage éventuellement quand on peut connaître le sens général d'orientation de la transformation, notamment traitement catalytique,

mais en étant très prudent dans ses appréciations.

— Il faut aussi tenir compte des produits dégradés tendant vers le carbone qui jouent un rôle non négligeable, notamment sur l'action des basses températures sur la viscosité.

b) Relations viscosité - température. Formules et diagrammes.

De nombreuses formules ont été données pour lier la viscosité à la température. Au début, on a utilisé des formules du 2<sup>me</sup> degré du type

$$V = a + bt + ct^2$$

Maintenant, la plupart ont une allure logarithmique. La plus courante (ASTM - Walther - Ubbelohde) à la forme :

$$\log \log (v + 0,8) = a \log T + vb$$

v étant la viscosité cinématique en centistokes,

T la température absolue ( $t^{\circ}\text{C} + 273$ )

a et b des constantes.

Cette formule est pratiquement utilisée sous forme de graphiques à échelles logarithmiques dans lesquels les courbes viscosité - température au lieu de se présenter sous forme de courbes sont des droites (fig. 2). Il suffit de connaître deux viscosités à deux températures différentes pour déterminer la droite représentative d'un produit donné.

c) Chiffres caractéristiques de la variation de la viscosité avec la température.

La formule ou les diagrammes ci-dessus permettent de déterminer la viscosité à une température quelconque pour un produit donné, mais à condition que l'on ait pu le repérer sur le diagramme, c'est-à-dire : connaître deux points, donc 4 chiffres. Aussi, on a cherché des notions permettant de caractériser la variation de la viscosité avec la température de ce produit par un ou deux chiffres maximum.

1° Nous mentionnerons pour mémoire la notion d'indice de viscosité (indice Dean Davis) bien connue pour les huiles de graissage, mais pratiquement inutilisable pour les fuels car elle constitue un repère dans une échelle basée sur des huiles de références qui intéressent uniquement la lubrification.

2° Une autre notion moins répandue, mais pouvant être mieux appliquée aux fuels est celle de hauteur de pôle et de pente de la droite représentative du produit dans le diagramme logarithmique, traduction de la formule d'Ubbelohde donnée ci-dessus.

Pour des produits ayant une composition chimique analogue, toutes ces droites passent par un point qui est appelé pôle. Pour toutes les familles de produits, les pôles sont situés sur une droite appelée droite des pôles. L'ordonnée d'un pôle est appelée hauteur de pôle.

L'on dispose donc du moyen de définir complètement (ce qui n'est pas le cas pour la notion précédente) un produit au point de vue de sa relation viscosité-température par deux chiffres.

Cette détermination peut être faite graphiquement en utilisant les diagrammes d'Ubbelohde ou de Groff qui en sont dérivés mais établis surtout pour les lubrifiants.

En résumé, les diagrammes viscosité-température donnent des résultats tout à fait convenables. Pour les fuels notamment, on obtient bien des droites quelle que soit leur nature ou leur origine. Nous en avons fait pratiquement l'expérience notamment pour les fuels qui ont été examinés dans cette étude de la viscosité.

Par contre, l'emploi de la notion de hauteur de pôle et de droite des pôles est plus sujette à caution. Les résultats pour les fuels sont assez irréguliers, surtout pour les fuels lourds ou reconstitués (c'est-à-dire mélanges de résidus plus ou moins dégradés avec des diluants) dont il a été question au début de cette étude. Il a paru toutefois intéressant d'en parler. Enfin, la notion d'indice de viscosité est à déconseiller.

#### *Viscosité des mélanges.*

Lorsque deux ou plusieurs produits sont à mélanger, on peut chercher soit la viscosité du mélange connaissant le pourcentage et la viscosité des constituants, soit le pourcentage de ces constituants pour avoir un mélange de viscosité donnée. Ceci est important car les fuels sont souvent des mélanges de deux ou plusieurs produits ajustés aux caractéristiques convenables de viscosité, bien que dans de nombreux cas, l'un des deux produits de base ait une viscosité qui n'est qu'un repère et non plus une valeur mesurée.

La règle des mélanges ne peut être employée que pour des produits de viscosités très voisines. Il faut utiliser une des formules logarithmiques sur lesquelles sont basés la plupart des graphiques employés couramment.

$$(h_1 + h_2) \log H = n_1 \log h_1 + n_2 \log h_2$$

$h_1$ ,  $h_2$  et  $H$  étant les viscosités des constituants et du mélange,

$n_1$ ,  $n_2$ , les % des constituants.

On peut aussi utiliser les diagrammes d'Ubbelohde ou de Groff qui comportent un diagramme de mélange, c'est-à-dire : que ces graphiques utilisent la loi doublement logarithmique qui leur sert de base.

# GRAPHIQUE VISCOSITE - TEMPERATURE

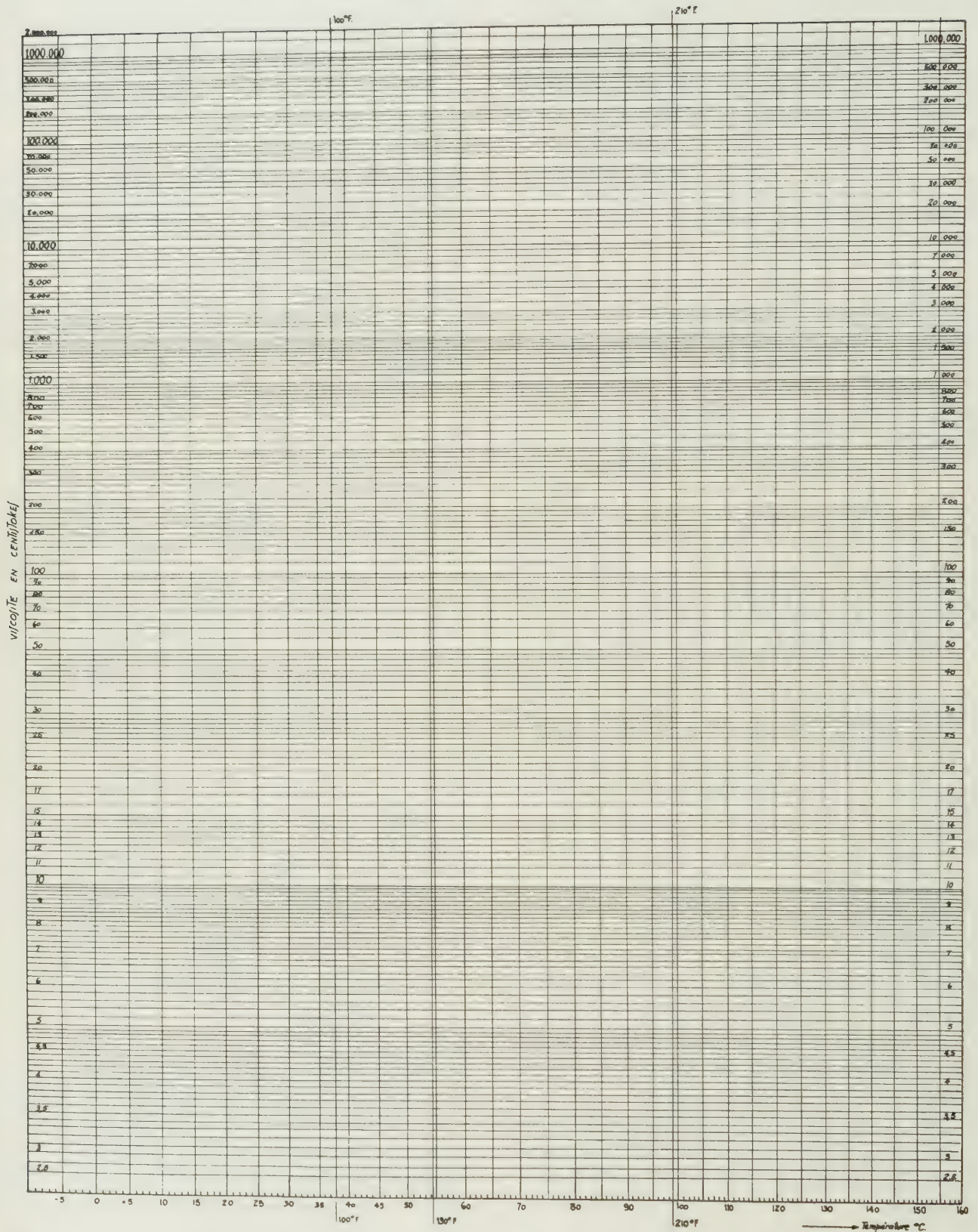


Figure 2

On peut dire, d'une façon générale, que :

— l'erreur sur le résultat est d'autant plus grande que les produits à mélanger ont des viscosités plus différentes,

— l'emploi de la formule doublement logarithmique (ou des diagrammes qui en découlent) donne l'erreur la plus faible.

Tout ceci ne concerne que les mélanges de deux produits. Pour trois produits ou plus, il faut opérer en groupant deux à deux les produits et en procédant à des mélanges fictifs intermédiaires. On a intérêt à utiliser les méthodes graphiques car les formules deviennent compliquées.

Il est bien évident que, le cas échéant, il doit être tenu compte des températures des constituants et du mélange, ainsi que de celles auxquelles les viscosités sont données. D'où l'intérêt supplémentaire d'utiliser des diagrammes sur lesquels les divers éléments : viscosités, températures, mélanges, sont réunis.

Ces notions sont applicables aux fuels avec suffisamment de précision dans la pratique courante.

#### Définitions de la congélation des produits pétroliers -

**Action des basses températures sur les viscosités.**

Lorsque les produits du pétrole — les fuels entre autres — sont soumis à un refroidissement, ils tendent à devenir solides, c'est-à-dire à ne plus couler, lorsqu'on atteint des températures qui sont plus ou moins basses selon les produits et les conditions de l'opération.

Mais ces produits n'étant pas des corps purs, il n'y a pas un passage net de l'état liquide à l'état solide, mais un épaissement progressif plus ou moins rapide.

Certaines conditions influent sur ces phénomènes comme, par exemple : l'agitation, qui retarde la congélation, les dimensions du récipient, etc... En outre, les produits issus du pétrole peuvent présen-

ter des phénomènes de surfusion et leur comportement au froid être largement influencé par les états thermiques antérieurs.

Enfin, comme ils sont mauvais conducteurs de la chaleur et que l'agitation est un contrefacteur de la congélation, il est difficile d'obtenir facilement un équilibre thermique de la masse, ce qui limite la vitesse du refroidissement.

Pour toutes ces principales raisons, il est difficile de définir, de façon précise, un point de solidification et, à fortiori, de le déterminer. Aussi, on a été amené à définir un certain nombre de notions donnant lieu à la détermination d'un chiffre qui les représente dans des conditions opératoires strictement déterminées. Ces notions ont été choisies de façon à se rapprocher, le cas échéant, le plus possible des phénomènes pratiques que l'on veut mesurer.

On définit ainsi :

— le point de trouble : température à partir de laquelle des substances solides commencent à se cristalliser et à se séparer du liquide,

— le point de congélation : température à laquelle le produit n'accuse plus aucune tendance à l'écoulement,

— le point de décongélation : température la plus basse à partir de laquelle le produit peut encore couler. On peut obtenir ce point par refroidissement progressif (ASTM) ou par réchauffement progressif après solidification complète. Les résultats obtenus par ces deux méthodes sur un même produit sont différents,

— la température de fluage : température à laquelle un produit congelé préalablement puis réchauffé perd sa rigidité, de manière à libérer, sous une charge donnée, une pièce retenue dans le produit lors de la congélation.

Il existe d'autres notions. Les quelques précédentes montrent déjà suffisamment leur diversité.

Les plus couramment utilisées pour les fuels sont : les points de congélation et de décongélation.

### *Détermination du point de congélation.*

La détermination du point de congélation se fait suivant la norme NF T 60.105 ou D 97.47 ASTM. Elle tient compte de ce qui vient d'être dit : on tend à éliminer le passé thermique du produit à essayer par un pré-traitement et à supprimer les influences expérimentales (dimension d'appareillage, vitesse de refroidissement, température du milieu de refroidissement).

Il est à noter que la mesure n'est faite que de 3 en 3°C. Donc le résultat peut n'être valable qu'à 3°C près.

### *Etude de l'action des basses températures sur les produits du pétrole et leurs caractéristiques, notamment la viscosité. (3 et 4).*

La loi de variation de la viscosité avec la température ne peut être prolongée intégralement vers les basses températures, le mot « basse température » représentant une température variable suivant les produits.

Pour ceux qui contiennent de la paraffine, la cristallisation progressive de cette dernière entraîne un épaissement, puis une solidification qui les rend impropres à tout écoulement.

Mais ces anomalies apparaissent également à basse température pour les produits qui ne sont pas paraffiniques ou pour lesquels les paraffines existantes ont été détruites par traitement thermique (fuels de craquage).

La formule de Poiseuille, qui sert de base à la viscosité, admet que le débit d'écoulement est proportionnel à la pression. Or, il existe des liquides (solutions colloïdales, suspensions, etc...) pour lesquels cette loi n'est pas valable. Le coefficient de viscosité n'est pas constant et il augmente quand la pression diminue. Il s'ensuit que les courbes débit fonction de la pression ne sont plus des droites aux basses pressions, mais des courbes qui redeviennent ensuite des droites quand les pressions augmentent.

Ce sont ces anomalies de viscosité que l'on trouve dans les produits du pétrole aux basses températures aussi bien pour les produits d'origine paraffinique que pour les produits d'autres origines. Il faut simplement, en général, pour ces derniers, opérer à plus basse température. Ils ont tendance à prendre l'état plastique qui se traduit par :

— l'évolution de la viscosité avec le temps,

Si on maintient le produit à basse température pendant un temps assez long, on constate un relèvement de la viscosité qui tend vers une valeur limite qui peut être différente selon le traitement thermique antérieur.

— la tendance à la thixotropie,

— la non proportionnalité du débit avec la pression,

— la formation d'un trouble qui est d'origine cristalline.

Ces phénomènes sont d'autant plus accusés que la température est plus basse.

Indépendamment des cristaux de paraffine, les fuels peuvent contenir des particules d'asphalte ou coke qui leur donnent le caractère de suspensions. Comme les phénomènes ci-dessus se manifestent à 0° même pour des huiles non paraffiniques, on peut admettre qu'ils peuvent poser un problème pour le stockage et surtout la reprise ultérieure des fuels au cours de leurs diverses manipulations.

La connaissance du point de congélation (ou des notions analogues) permet donc de savoir à quelle température il faut maintenir le fuel pour permettre sa manipulation facile.

Ceci est l'aspect classique de la congélation, lequel est un phénomène assez connu. Mais l'influence des basses températures sur la viscosité, c'est-à-dire : l'évolution de la caractéristique viscosité-température dans ces zones l'est beaucoup moins. Elle présente pourtant un intérêt non négligeable, surtout pour les produits visqueux et plus particulièrement encore pour ceux qui ont une teneur élevée en paraffine ou en asphalte, donc un point de congélation de l'ordre de 30 à 40°C et même plus. On voit donc quels problèmes ils peuvent poser pour leur manutention.

C'est pourquoi nous avons cru utile d'insister plus particulièrement sur ce point, qui complète d'ailleurs nécessairement une étude, même rapide, de la viscosité.

Bien entendu, cette étude sur l'action des basses températures sur la viscosité a été faite, elle aussi, pour les huiles de graissage. L'application de ces résultats aux fuels ne peut pas être faite dans tous les cas. Toutefois, elle donne des indications générales valables sur leur comportement aux basses températures, qui peuvent être très précieuses, surtout étant donné les difficultés d'investigation auxquelles on se heurte pour ces produits.

## Mesure directe de la viscosité.

Elle est faite avec l'appareil permettant d'obtenir le résultat dans les unités désirées.

Nous rappellerons seulement ici celle utilisée de préférence par nous pour obtenir la viscosité cinématique et qui est conforme à la norme AFNOR (NF T. 60-100)\*.

La méthode consiste à déterminer la durée d'écoulement du liquide essayé, à une température et sous une charge données, à travers un tube calibré et étalonné, dans un appareillage lui aussi bien déterminé.

## Résultats - Précision des mesures.

La viscosité absolue dynamique en poise est donnée par

$$K (H \rho_1 - h \rho) t$$

$K$  = coefficient d'étalonnage du tube,

$H$  = la dépression constante (en principe 50 cm d'eau),

$h$  = la contre-pression moyenne du liquide donnée par étalonnage,

$\rho$  et  $\rho_1$  = les masses spécifiques du liquide essayé et du liquide du manomètre,

$t$  = la durée de remplissage de la capacité.

Pour avoir la viscosité cinématique en stokes, il suffit de diviser la formule précédente par  $\rho$ .

Si on fait la mesure à une température très différente de celle des conditions d'étalonnage et de construction de l'appareil, il faut introduire une correction correspondant à la dilatation, pour la différence des températures, du produit essayé qui est à rajouter ou à retrancher de la valeur de  $h$  et exprimée en mêmes unités (cm d'eau). On retranche si la température d'essai est supérieure à la température d'étalonnage de l'appareil.

Ceci est particulièrement important pour les fuels visqueux pour lesquels on est obligé d'opérer à des températures relativement élevées de façon à avoir un écoulement correct.

L'erreur relative commise dans la mesure est égale au total à environ 5 %. A cette erreur devrait s'ajouter l'erreur possible de température qui n'apparaît pas ici directement mais un écart de 0,1° C de la température entraîne une erreur de 1 à 2 %. On voit donc que l'on peut arriver à des erreurs importantes mais aussi très variables selon les valeurs mesurées.

Bien que l'on puisse couvrir avec les dimensions des capillaires prévus une grande gamme de viscosités, les mesures sont assez souvent difficiles et même parfois quasi impossibles avec certains fuels très visqueux ou très chargés en produits solides. On peut alors faire appel à certains viscosimètres plus spécialement conçus pour des produits de ce genre (par exemple : appareil Saybolt Furol). Pour donner les mesures en unités courantes notamment centistokes, on utilise les formules de transformation.

On peut aussi mesurer les viscosités à des températures élevées et extrapoler les résultats vers de plus basses températures en utilisant les diagrammes viscosité-température. On obtient ainsi des résultats acceptables, sauf bien entendu si l'on tombe dans la zone des perturbations qui entraîne le début des phénomènes de congélation dont il a été question ci-dessus.

## RELATIONS ENTRE LA VISCOSITE ET LA DENSITE.

Il existe une relation entre la viscosité et la densité classiquement utilisée pour les fractions lubrifiantes, c'est la constante viscosité-densité, qui intervient dans une formule liant ces deux caractéristiques (1).

$$d = A + b \log (v + c)$$

où  $d$  est le poids spécifique à 60°/60° F (15,6° C)

$A$  est la constante viscosité - densité

$v$  est la viscosité Saybolt à 100° F (37,8° C)

$b$  et  $c$  deux autres constantes qui sont :

$$b = \frac{1,0752 - A}{10} \text{ et } c = 38$$

On a donc :

$$d = A + \frac{1,0752 - A}{10} \log (v - 38)$$

(\*) Modifiée en 1959.

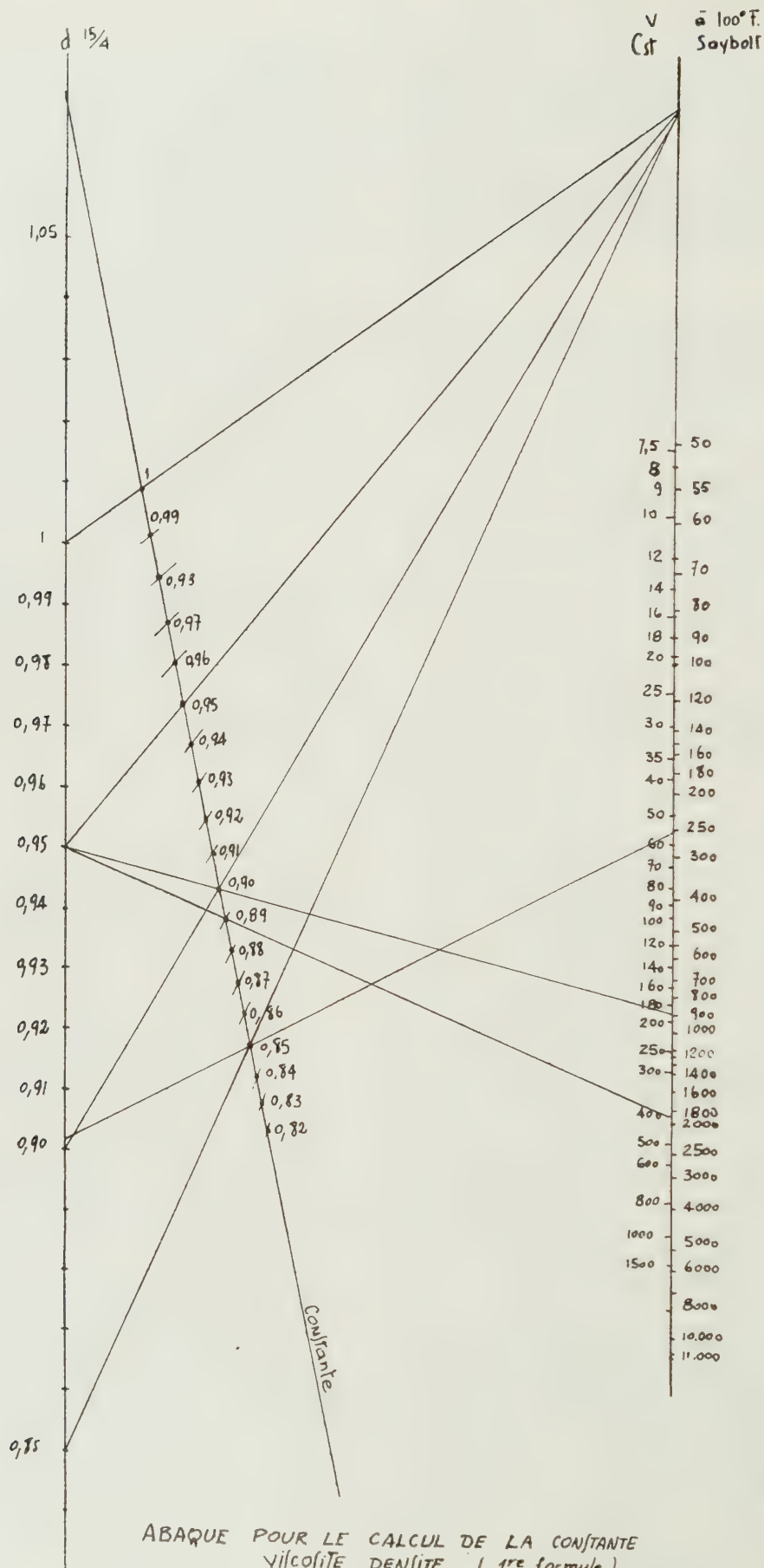


Figure 3

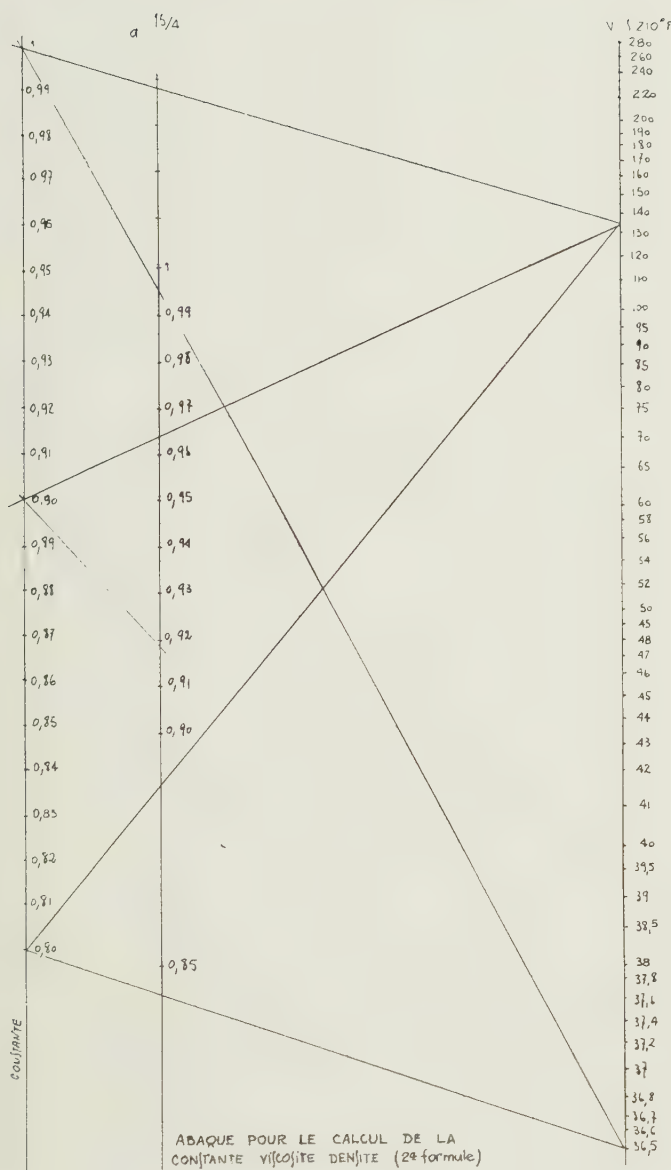


Figure 4

La constante viscosité-densité varie suivant la nature du pétrole brut d'origine. Par exemple :

|                            |           |
|----------------------------|-----------|
| Pensylvanie . . . . .      | A = 0,812 |
| Middle continent . . . . . | 0,848     |
| Irak . . . . .             | 0,853     |
| Colombie . . . . .         | 0,873     |
| Russe (Bakou) . . . . .    | 0,879     |
| Gulf Coast . . . . .       | 0,885     |
| Roumanie . . . . .         | 0,899     |

D'une façon plus générale, on a les valeurs suivantes pour les produits classés comme il a été indiqué plus haut.

Pétroles dits :

|                          |             |
|--------------------------|-------------|
| paraffiniques . . . . .  | 0,8 à 0,82  |
| intermédiaires . . . . . | 0,82 à 0,85 |
| naphéniques . . . . .    | 0,85 à 0,9  |

— Une autre formule où intervient une constante A' est à peu près la même que A ci-dessus est la suivante :

$$d = 0,24 + 0,755 A' + 0,022 \log (v' - 35,5)$$

où v' est la viscosité Saybolt à 210°F (98,9°C)

Elle est intéressante à utiliser pour les produits visqueux.

Nous avons construit les abaques (fig. 3 et 4) traduisant ces formules avec la densité d 15/4.

#### Application aux fuels.

En principe, ces relations ne s'appliquent qu'aux lubrifiants et de nombreux auteurs signalent nettement qu'elles ne peuvent être utilisées pour les fuels.

Nous référant aux considérations générales données plus haut à ce sujet (extrapolation aux fuels des résultats ou notions établies pour les huiles minérales de graissage), nous avons examiné, cependant, si l'application des formules ci-dessus ne peut quand même conduire à des résultats intéressants pour notre étude. Pour ce faire, nous avons dû avoir recours à un nombre élevé d'échantillons de fuels d'origines et de provenances diverses.

On peut constater que les échantillons examinés comportent presque exclusivement des produits lourds (catégories fuels lourds n° 1 et 2), les plus légers étant de la catégorie « fuels légers ». Pas de fuels dits domestiques.

Il est facile de comprendre que pour ces derniers, le problème de l'écoulement ne se pose guère surtout dans nos régions et qu'en fait, on ne prévoit jamais leur réchauffage. En effet, on admet comme limite de viscosité pour la pulvérisation 75 cSk et pour le pompage, une limite très basse est 500 cSk (certains admettent jusqu'à 750 cSk mais c'est, à notre avis, trop élevé). Or, pour un fuel domestique, à la limite maxima de viscosité réglementaire, on a à peine 80 cSk à — 10°.

Les résultats ont été calculés au moyen des abaques ci-dessus et groupés sur les graphiques fig. 5 et 6 donnant les valeurs des facteurs A et A' en fonction de la densité (pages suivantes).

CONSTANTE  
VISCOSITE  
DENSITE

0,940

0,930

0,920

0,910

0,900

0,890

0,880

0,870

0,860

0,850

VALEUR DE LA CONSTANTE VISCOSITE DENSITE EN FONCTION DE  
LA DENSITE POUR DIVER FUEL (1<sup>re</sup> formule) -

0,910

0,920

0,930

0,940

0,950

0,960

0,970

0,980

0,990

CONSTANTE

VISCOSITE

DENSITE

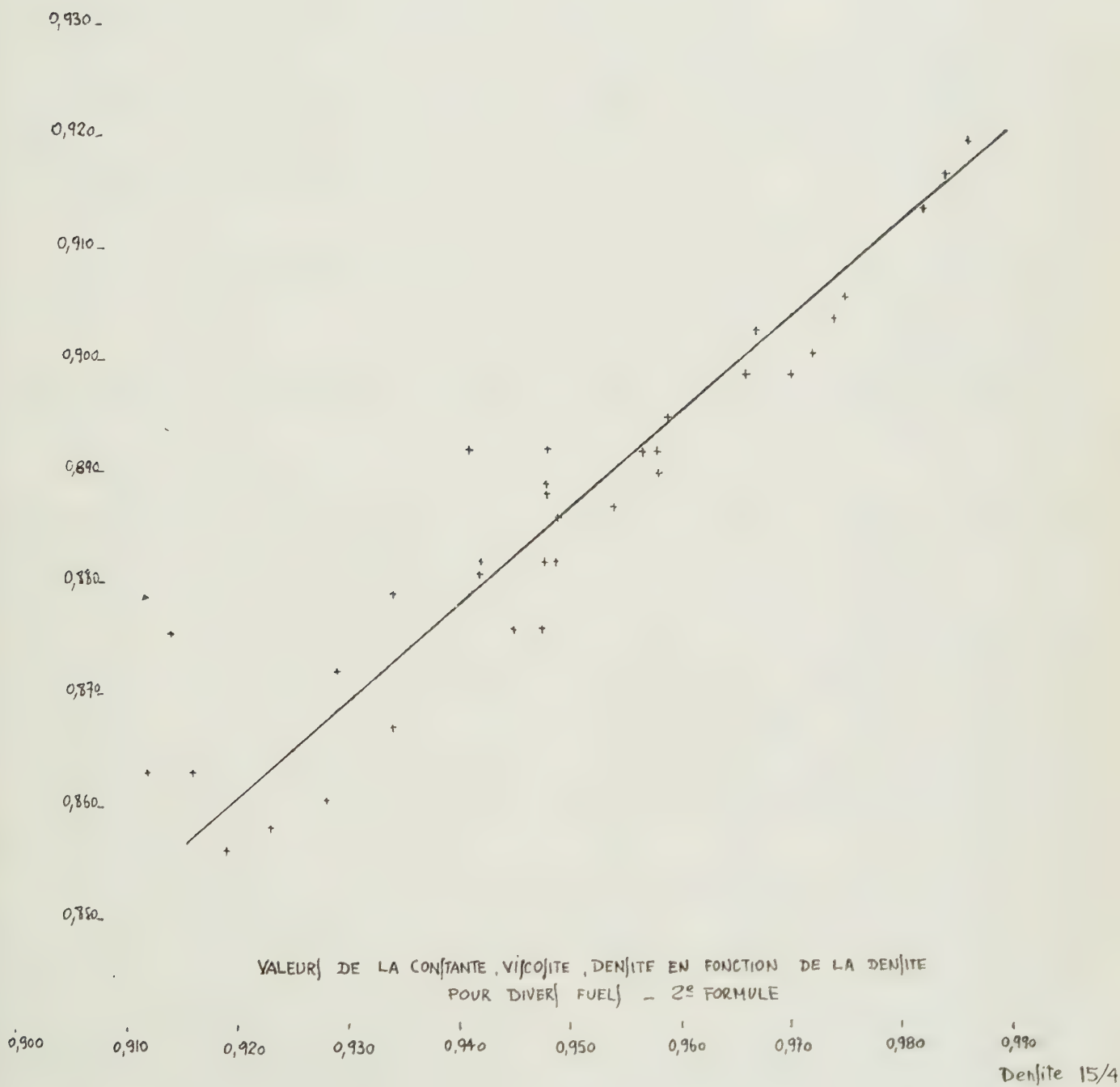


Figure 6

TABLEAU IX

| Echan-<br>tillon<br>n° | d<br>15/15 | Inflam.<br>°C | Congel.<br>°C | Viscosité<br>cSk |        | Viscosité<br>Engler |        | Viscosité<br>Saybolt |        | Caractérist.<br>v/d |         | K     | Classification<br>du fuel |
|------------------------|------------|---------------|---------------|------------------|--------|---------------------|--------|----------------------|--------|---------------------|---------|-------|---------------------------|
|                        |            |               |               | 50 °C            | 100 °C | 50 °C               | 100 °C | 100 °F               | 210 °F | à 100°F             | à 210°F |       |                           |
| A 1                    | 0,916      | 156           | + 5           | 30,8             | 6,60   | 4,17                | 1,53   | 254,1                | 48,4   | 0,868               | 0,863   | 11,7  | léger                     |
| A 2                    | 0,949      | —             | + 17          | 168,5            | 21,2   | 22,2                | 3      | 1617                 | 106,7  | 0,890               | 0,887   | 11,5  | lourd n° 2                |
| A 3                    | 0,974      | —             | + 20          | 723              | 49,8   | 95                  | 6,6    | 9302                 | 242,3  | 0,910               | 0,905   | 11,4  | > lourd n° 2              |
| A 4                    | 0,942      | 214           | + 5           | 116,5            | 15,7   | 15,3                | 2,4    | 1115                 | 82,5   | 0,886               | 0,882   | 11,55 | lourd n° 2                |
| A 5                    | 0,958      | 246           | + 11          | 302              | 28,6   | 39,8                | 3,9    | 3303                 | 143    | 0,897               | 0,893   | 11,5  | lourd n° 2                |
| A 6                    | 0,948      | 144           | + 23          | 126              | 17,1   | 16,6                | 2,55   | 1164                 | 89     | 0,893               | 0,889   | 11,5  | lourd n° 2                |
| A 7                    | 0,957      | 109           | + 8           | 233              | 28,4   | 30,7                | 3,87   | 2194                 | 137,5  | 0,900               | 0,892   | 11,5  | lourd n° 2                |
| I 1                    | 0,929      | 120           | — 1           | 51               | 10,1   | 6,75                | 1,84   | 415,8                | 60,7   | 0,880               | 0,872   | 11,6  | lourd n° 1                |
| I 2                    | 0,942      | 174           | + 8           | 81,9             | 14,8   | 10,8                | 2,3    | 688,4                | 82,5   | 0,891               | 0,883   | 11,5  | lourd n° 1                |
| I 3                    | 0,948      | 189           | + 14          | 136,3            | 18,5   | 18                  | 2,7    | 1270                 | 93,3   | 0,892               | 0,887   | 11,5  | lourd n° 2                |
| I 4                    | 0,975      | —             | + 23          | 715              | 50,5   | 94                  | 6,7    | 8837                 | 242,5  | 0,912               | 0,904   | 11,4  | > lourd n° 2              |
| I 5                    | 0,948      | 154           | —             | 137              | 13,8   | 18                  | 2,2    | 1441                 | 74,3   | 0,890               | 0,891   | 11,5  | lourd n° 2                |
| I 6                    | 0,958      | 175           | —             | 304              | 33,5   | 40                  | 4,5    | 3003                 | 160,7  | 0,899               | 0,890   | 11,5  | lourd n° 2                |
| I 7                    | 0,970      | 190           | —             | 535              | 51,4   | 70                  | 6,8    | 5498                 | 251,6  | 0,909               | 0,898   | 11,45 | > lourd n° 2              |
| I 8                    | 0,954      | 199           | + 22          | 283              | 31,1   | 37,27               | 4,20   | 2957                 | 150    | 0,891               | 0,886   | 11,5  | lourd n° 2                |
| K 1                    | 0,941      | 141           | — 8           | 77,6             | 12,7   | 10,2                | 2,09   | 660                  | 70,1   | 0,890               | 0,892   | 11,5  | lourd n° 1                |
| K 2                    | 0,959      | 165           | —             | 304              | 27     | 40                  | 3,7    | 3396                 | 132,1  | 0,900               | 0,895   | 11,5  | lourd n° 2                |
| K 3                    | 0,972      | 195           | —             | 645              | 57,5   | 85                  | 7,6    | 7070                 | 274,7  | 0,910               | 0,899   | 11,4  | > lourd n° 2              |
| Q 1                    | 0,914      | 121           | + 2           | 34               | 3,86   | 6                   | 1,29   | 494,3                | 39,4   | 0,856               | 0,875   | 11,8  | léger                     |
| Q 2                    | 0,934      | 187,5         | + 20          | 54               | 9,9    | 8,5                 | 1,3    | 511,7                | 59,5   | 0,884               | 0,879   | 11,5  | lourd n° 1                |
| Q 3                    | 0,966      | 265           | + 23          | 600              | 38     | 70                  | 4,8    | 8316                 | 178    | 0,896               | 0,899   | 11,45 | > lourd n° 2              |
| B 1                    | 0,981      | —             | —             | 987              | —      | 130                 | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,35 | —                         |
| B 2                    | 0,989      | —             | —             | 717              | —      | 94,3                | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,2  | —                         |
| B 3                    | 0,990      | 136           | —             | 829              | —      | 109                 | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,25 | —                         |
| W 1                    | 0,919      | 170           | — 32          | 68,2             | 10,7   | 9                   | 1,9    | 609,8                | 63,1   | 0,864               | 0,859   | 11,8  | lourd n° 1                |
| W 2                    | 0,923      | 182           | — 29          | 104              | 13,8   | 13,7                | 2,2    | 988                  | 74,7   | 0,860               | 0,857   | 11,8  | lourd n° 1                |
| W 3                    | 0,928      | 200           | — 25          | 152              | 17,6   | 20                  | 2,6    | 1571                 | 90,7   | 0,862               | 0,861   | 11,8  | lourd n° 2                |
| Al 1                   | 0,945      | —             | —             | 206              | 27     | 27,2                | 3,7    | 1663                 | 132,3  | 0,883               | 0,873   | 11,65 | lourd n° 2                |
| Al 2                   | 0,952      | —             | + 32          | 80,5             | —      | 10,6                | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,65 | lourd n° 1                |
| R 1                    | 0,949      | 172           | + 24          | 280              | 27     | 36,8                | 3,7    | 2911                 | 133    | 0,883               | 0,882   | 11,65 | lourd n° 2                |
| R 2                    | 0,949      | 168           | + 24          | 330              | 34     | 42,2                | 4,57   | 3326                 | 164,3  | 0,880               | 0,876   | 11,7  | lourd n° 2                |
| S 1                    | 1,031      | 148           | —             | 725              | 31,9   | 94,5                | 4,3    | 12780                | 159,2  | —                   | 0,986   | 10,7  | > lourd n° 2              |
| S 2                    | 1,027      | 91            | — 3           | 118              | 9,65   | 15,5                | 1,8    | 1263                 | 59,2   | 1,06                | 1,02    | 10,5  | lourd n° 2                |
| S 3                    | 0,948      | 64            | — 3           | 13,3             | 3,14   | 2,15                | 1,23   | 102,6                | 36,9   | 0,920               | 0,933   | 11    | léger                     |
| T 1                    | 0,912      | 81            | —             | 25               | 5,43   | 3,46                | 1,43   | 197,4                | 44,5   | 0,868               | 0,863   | 11,7  | léger                     |
| T 2                    | 0,967      | 102           | —             | 350              | 31,4   | 46,1                | 4,25   | 3696                 | 150,8  | 0,909               | 0,903   | 11,4  | lourd n° 2                |
| M F                    | 0,948      | 200           | — 8           | 433              | 24,6   | 57                  | 3,4    | 5821                 | 121,9  | 0,875               | 0,881   | 11,65 | lourd n° 2                |
| Col                    | 0,957      | —             | — 50          | 350              | 27,8   | 46                  | 3,8    | 3973                 | 133    | 0,893               | 0,891   | 11,5  | lourd n° 2                |
| IK 1                   | 0,982      | 142           | —             | 797              | 56     | 105                 | 7,4    | 9618                 | 267,8  | 0,921               | 0,912   | 11,35 | > lourd n° 2              |
| IK 2                   | 0,984      | 148           | —             | 859              | 52,3   | 113                 | 6,9    | 11163                | 256    | 0,920               | 0,915   | 11,35 | > lourd n° 2              |
| IK 3                   | 0,986      | 141           | —             | 797              | 66,4   | 104,9               | 8,7    | 8326                 | 319    | 0,930               | —       | 11,3  | > lourd n° 2              |
| IK 4                   | 0,986      | 142           | —             | 817              | 49,4   | 68                  | 6,5    | 5267                 | 240    | 0,930               | 0,918   | 11,25 | > lourd n° 2              |
| IK 5                   | 0,984      | —             | —             | 359              | —      | 47,3                | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,2  | > lourd n° 2              |
| IK 6                   | 0,988      | —             | —             | 462,5            | —      | 60,3                | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,15 | > lourd n° 2              |
| IK 7                   | 0,988      | —             | —             | 1422             | —      | 187,3               | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,15 | > lourd n° 2              |
| QV 1                   | 0,970      | —             | —             | 339              | —      | 44,61               | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,4  | —                         |
| QV 2                   | 0,971      | 151           | —             | 326,5            | —      | 42,9                | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,35 | —                         |
| QV 3                   | 0,985      | —             | —             | 1270             | —      | 167,2               | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,35 | —                         |
| QTj 1                  | 0,969      | —             | —             | 403              | —      | 53                  | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,4  | —                         |
| QTj 2                  | 0,975      | —             | —             | 690              | —      | 90,37               | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,35 | —                         |
| QTj 3                  | 0,976      | 186           | —             | 502              | —      | 66                  | —      | —                    | —      | —                   | —       | 11,35 | —                         |
| AIR 1                  | 0,934      | 160           | + 19          | 115              | 19,4   | 15,1                | 2,8    | 989                  | 98,1   | 0,875               | 0,868   | 11,7  | lourd n° 2                |

La désignation > lourd 2 signifie que l'échantillon essayé est plus visqueux que les caractéristiques maxima du fuel lourd n° 2.

Les résultats des colonnes viscosités Saybolt à 100°F et 210°F ont été presque toujours obtenus par extrapolation au moyen d'un viscosimètre et transformation d'unités.

La liste des échantillons étudiés est donnée « in fine » et leurs caractéristiques dans le tableau IX.

On peut tirer de cet examen les conclusions suivantes :

a) La notion de « constante » viscosité-densité ne correspond plus à sa définition en ce sens qu'il ne s'agit plus d'une constante caractéristique de la nature du produit. En outre, les valeurs des « facteurs »  $A$  et  $A'$  sont très différentes de celles qui seraient obtenues pour des fractions lubrifiantes, de même densité.

b) Les facteurs  $A$  et  $A'$  varient avec la densité et croissent avec cette dernière. Ceci peut être vu particulièrement avec les fuels issus des pétroles pour lesquels on a pu grouper des produits de viscosités et de densités croissantes. Cette variation est sensiblement linéaire.

c) Les droites qui représentent cette variation sont à peu près superposables, la pente de celle relative à  $A$  étant un peu plus forte que celle relative à  $A'$ .

d) Les facteurs  $A$  et  $A'$  sont pratiquement indépendants de la provenance (fabrication) et de l'origine des produits.

En résumé, on obtient non plus des relations entre la viscosité et la densité, avec intervention d'une constante représentative de la nature du produit, mais des relations entre trois variables : viscosité, densité et un facteur  $A$  ou  $A'$  dépendant uniquement de la densité et reliée à celle-ci par une fonction linéaire.

On voit donc l'intérêt de ce résultat pour la relation viscosité-densité cherchée. Ici encore, les fuels issus d'huiles de schistes se comportent de façon aberrante.

Ils sont très rares sur le marché, aussi nous les négligerons.

#### Utilisation pratique.

On peut donc, de cette façon, en utilisant les deux graphiques 5 et 6, déterminer approximativement le facteur  $A$  ou  $A'$ , pour une densité donnée. En le reportant sur les abaques 3 et 4, on en déduit la valeur de la viscosité à  $100^{\circ}\text{F}$  ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ) et  $210^{\circ}\text{F}$  ( $98,9^{\circ}\text{C}$ ). On a ainsi deux points de la courbe viscosité-densité et en utilisant un viscogramme logarithmique, deux points de la droite. On peut déterminer alors la valeur de la viscosité à une tempé-

rature quelconque, ce qui permet, en particulier, de savoir à quelles températures il faut chauffer le produit pour pouvoir le véhiculer et ensuite le pulvériser dans le brûleur.

Il est bien évident que cette relation est toute empirique et approximative. Elle n'est pas pour étonner dans l'industrie du pétrole où abondent des résultats de ce genre, qui permettent cependant d'avoir des possibilités suffisamment approchées de suivre un phénomène, ou de calculer des installations.

Nous allons cependant essayer de nous faire une idée de la précision de la méthode et voir comment on peut envisager cette notion de précision ici, compte tenu de l'utilisation pratique de la viscosité.

#### Précision de la méthode.

Pour obtenir une estimation de la précision de la méthode, nous avons, pour les échantillons étudiés, effectué l'opération inverse de celle indiquée plus haut. A partir des graphiques 5 et 6, nous avons cherché quelles seraient les facteurs  $A$  et  $A'$  puis les viscosités correspondantes, au moyen des abaques 3 et 4. Les résultats ont été comparés aux viscosités réelles et les résultats sont consignés dans le tableau X.

On voit que les écarts peuvent être extrêmement importants, surtout pour les viscosités à  $100^{\circ}\text{F}$  ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ). Une simple comparaison avec calcul des % d'erreurs est insuffisante cependant pour apprécier exactement la valeur de cette méthode.

1° Il s'agit de caractéristiques à variation logarithmique et même doublement logarithmique. On se trouve, pour les viscosités à  $100^{\circ}\text{F}$  ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ), la plupart du temps dans les zones où la variation avec la température est très rapide, c'est-à-dire où la courbe vraie est presque verticale. De plus, pour les produits très visqueux, il faut bien dire que le nombre donnant la viscosité à  $100^{\circ}\text{F}$  ( $37,8^{\circ}\text{C}$ ) n'est guère qu'un repère qui n'est obtenu que par extrapolation.

2° Dans le cadre de notre étude, la détermination de la viscosité a pour but :

- de pouvoir vérifier le classement du produit par rapport à la classification réglementaire,
- et surtout, de savoir à quelle température il faut le porter pour pouvoir soit le manipuler aisément (limite maxima 500 cSk), soit le pulvériser (limite maxima 75 cSk).

TABLEAU X

| Echantillon<br>n° | d<br>15/15 | Pour 100 °F          |                       |                      | Pour 210 °F           |                       |                      |
|-------------------|------------|----------------------|-----------------------|----------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
|                   |            | Facteur A<br>calculé | Viscosité<br>calculée | Viscosité<br>mesurée | Facteur A'<br>calculé | Viscosité<br>calculée | Viscosité<br>mesurée |
| A 1               | 0,916      | 0,857                | 600                   | 254,1                | 0,858                 | 55                    | 48,4                 |
| A 2               | 0,949      | 0,890                | 1617                  | 1617                 | 0,886                 | 106,7                 | 106,7                |
| A 3               | 0,974      | 0,913                | 6800                  | 9302                 | 0,908                 | 202                   | 242,3                |
| A 4               | 0,942      | 0,883                | 1250                  | 1115                 | 0,880                 | 89                    | 82,5                 |
| A 5               | 0,958      | 0,899                | 2800                  | 3303                 | 0,883                 | 134                   | 143                  |
| A 6               | 0,948      | 0,889                | 1680                  | 1164                 | 0,885                 | 103                   | 89                   |
| A 7               | 0,957      | 0,898                | 2600                  | 2194                 | 0,893                 | 128                   | 137,5                |
| I 1               | 0,929      | 0,871                | 700                   | 415,8                | 0,868                 | 70                    | 60,7                 |
| I 2               | 0,942      | 0,887                | 920                   | 688,4                | 0,880                 | 86                    | 82,5                 |
| I 3               | 0,948      | 0,889                | 1680                  | 1270                 | 0,885                 | 103                   | 93,3                 |
| I 4               | 0,975      | 0,915                | 5600                  | 8837                 | 0,909                 | 203                   | 142,5                |
| I 5               | 0,948      | 0,889                | 1680                  | 1441                 | 0,885                 | 103                   | 74,3                 |
| I 6               | 0,958      | 0,899                | 2800                  | 3003                 | 0,893                 | 134                   | 160,7                |
| I 7               | 0,970      | 0,910                | 5498                  | 5498                 | 0,904                 | 181                   | 251,6                |
| I 8               | 0,954      | 0,895                | 2300                  | 2957                 | 0,891                 | 120                   | 150                  |
| K 1               | 0,941      | 0,882                | 1240                  | 660                  | 0,879                 | 86                    | 70,1                 |
| K 2               | 0,959      | 0,900                | 3396                  | 3396                 | 0,893                 | 150                   | 132,1                |
| K 3               | 0,972      | 0,912                | 5500                  | 7070                 | 0,906                 | 185                   | 274,7                |
| Q 1               | 0,914      | 0,860                | 360                   | 494,3                | 0,856                 | 55                    | 39,4                 |
| Q 2               | 0,934      | 0,876                | 900                   | 511,7                | 0,873                 | 72                    | 59,5                 |
| Q 3               | 0,966      | 0,906                | 4100                  | 8316                 | 0,901                 | 159                   | 178                  |
| W 1               | 0,919      | 0,862                | 610                   | 609,8                | 0,860                 | 57                    | 63,1                 |
| W 2               | 0,923      | 0,865                | 660                   | 988                  | 0,859                 | 72                    | 74,7                 |
| W 3               | 0,928      | 0,870                | 750                   | 1571                 | 0,867                 | 69                    | 90,7                 |
| Al 1              | 0,945      | 0,886                | 1400                  | 1663                 | 0,883                 | 90                    | 132,8                |
| R 1               | 0,949      | 0,890                | 1617                  | 2911                 | 0,886                 | 106,7                 | 133                  |
| R 2               | 0,948      | 0,889                | 1680                  | 3326                 | 0,885                 | 103                   | 164,3                |
| T 1               | 0,912      | 0,855                | 440                   | 197,4                | 0,854                 | 54                    | 44,5                 |
| T 2               | 0,967      | 0,907                | 4500                  | 3696                 | 0,902                 | 152                   | 150,8                |
| M F               | 0,948      | 0,889                | 1680                  | 5821                 | 0,885                 | 103                   | 121,9                |
| Col               | 0,957      | 0,898                | 2600                  | 3973                 | 0,893                 | 128                   | 133                  |
| IK 1              | 0,982      | 0,922                | 8500                  | 9618                 | 0,915                 | 243                   | 267,8                |
| IK 2              | 0,984      | 0,924                | 9000                  | 11163                | 0,916                 | 278                   | 256                  |
| IK 3              | 0,986      | 0,926                | 12000                 | 8760                 | 0,918                 | 280                   | 319                  |
| IK 4              | 0,986      | 0,926                | 12000                 | 5267                 | 0,918                 | 280                   | 240                  |
| AIR 1             | 0,934      | 0,876                | 900                   | 989                  | 0,873                 | 72                    | 98,1                 |

Ce sont les comparaisons de ces divers éléments déterminés expérimentalement et calculés qui donneront une appréciation plus valable de la précision de la méthode. Cette comparaison est donnée dans le tableau XI pour quelques échantillons. Les déterminations sont faites sur les graphiques fig. 7 et 8 et avec l'aide d'un diagramme viscosité-température. (Graphiques pages suivantes).

On voit que, pour ces quelques échantillons, on obtient des valeurs qui ne sont pas trop différentes.

Sur les 17 examinés, on a pratiquement un seul changement de catégorie. Les différences de température n'excèdent qu'assez rarement 10°C, ce qui est peu dans la pratique car, en général, on ne calcule pas le réchauffage (matériel et prix de revient) avec une précision aussi grande (et ceci d'autant plus que les valeurs de viscosités que nous avons prévues sont des maxima) pour obtenir le résultat recherché. Donc il faudra chauffer plutôt plus que moins.

On peut donc dire que ce procédé, sans donner une précision comparable à celle des autres relations avec la densité, permet d'obtenir des éléments qui présentent un intérêt certain en vue des problèmes que nous nous étions proposé de résoudre, ceci d'autant plus que la connaissance de la viscosité à leur sujet, s'accorde mieux de cette précision moindre.

L'étude d'un plus grand nombre d'échantillons permettrait de préciser le tracé des droites représentatives  $A$  ou  $A' = f(d)$ .

Nous avons vu que ces deux droites étaient presque superposables. Dans un but de simplification, on pourrait aller jusqu'à la droite unique. Mais cela ne présente pas grand intérêt, surtout si l'on remarque que l'on peut utiliser seulement deux abaques en groupant respectivement les graphiques 5 et 6 et les abaques 3 et 4. Il suffit de tracer sur la droite des densités, une deuxième échelle pour les facteurs  $A$  ou  $A'$  correspondant aux valeurs de l'échelle des densités extraite des graphiques 4 ou 5. En reliant les graduations de cette nouvelle échelle avec celles identiques existant sur la droite des facteurs  $A$  ou  $A'$ , on a la ligne permettant de lire les viscosités sur l'échelle appropriée.

*Remarque.*

Les graphiques fig. 7 et 8 montrent que la méthode de calcul de la viscosité à partir de la

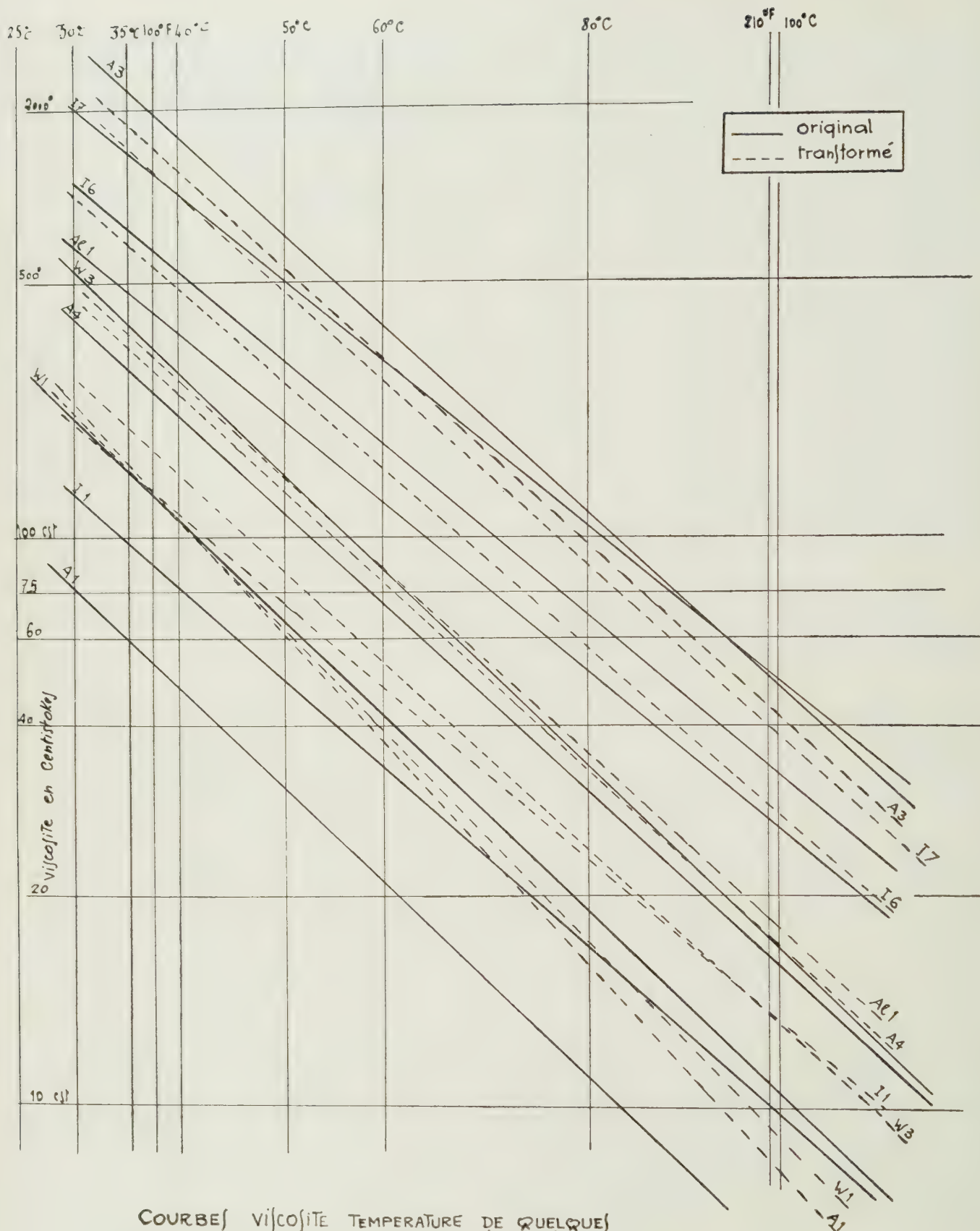
densité ou plus exactement de deux points de la courbe viscosité-température modifie plus ou moins sensiblement l'allure de cette courbe, qui se traduit par une droite dans un diagramme viscosité-température. C'est donc la pente de cette droite qui se trouve modifiée.

Sans que l'on puisse donner de loi sur le sens de cette modification, on peut cependant dire qu'elle va dans le sens d'une certaine égalisation des pentes, c'est-à-dire que les anomalies des produits originaux tendent à être partiellement supprimées.

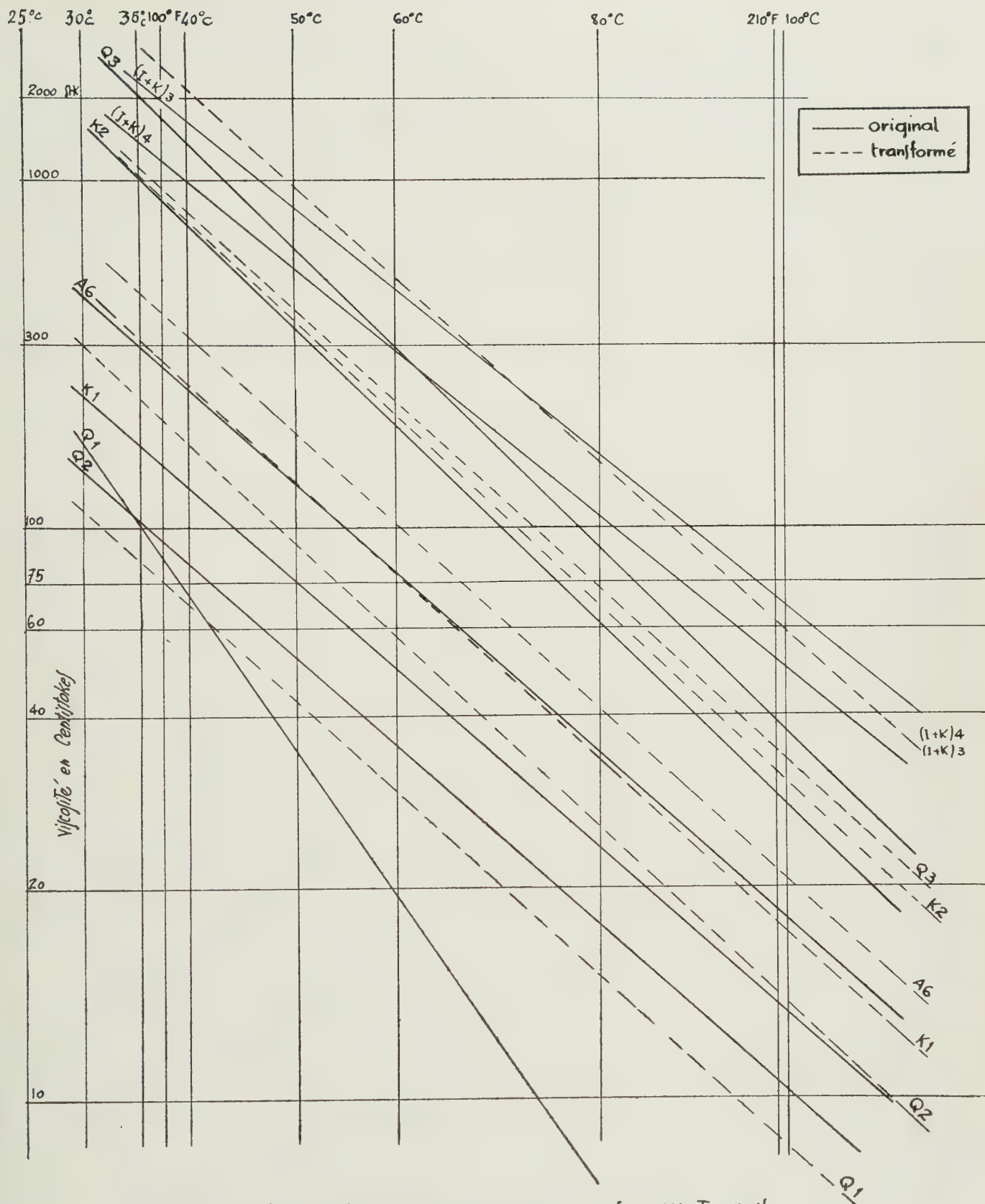
Certains auteurs poussent plus loin cette tendance et admettent, pour les produits courants, le parallélisme de toutes les droites représentatives, ce qui revient à n'exiger que la connaissance d'un seul point de la courbe viscosités-températures. On peut dire aussi que l'on admet alors implicitement que tous les produits commerciaux courants ont, sur ce point, à peu près les mêmes caractéristiques. Ceci est assez vrai, non pas tellement en raison de la nature des pétroles bruts d'origine (ils restent encore parfois assez différents), mais surtout en raison des moyens de fabrication qui ont tendance à se généraliser (traitement au craquage catalytique avec obtention d'un résidu très visqueux qui est ensuite ramené aux caractéristiques commerciales par dilution).

TABLEAU XI

| N° d'échantillon | Nature du fuel |              | Température °C correspondant à l'écoulement minimum (500 cSk) |         |            | Température °C correspondant à la pulvérisation (75 cSk) |         |            |
|------------------|----------------|--------------|---------------------------------------------------------------|---------|------------|----------------------------------------------------------|---------|------------|
|                  | Mesuré         | Calculé      | Mesuré                                                        | Calculé | Différence | Mesuré                                                   | Calculé | Différence |
| A 1              | lourd n° 1     | lourd n° 1   | 26                                                            | 42      | 16         | 32                                                       | 46      | 12         |
| A 3              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 55                                                            | 52      | 3          | 88                                                       | 86      | 2          |
| A 4              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 28                                                            | 30      | 2          | 59                                                       | 61      | 2          |
| A 6              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 28                                                            | 34      | 6          | 61                                                       | 67      | 6          |
| Al 1             | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 35                                                            | 32      | 3          | 71                                                       | 63      | 8          |
| W 1              | lourd n° 1     | lourd n° 1   | 42,5                                                          | 42,5    | 0          | 47                                                       | 47      | 0          |
| W 3              | lourd n° 2     | lourd n° 1   | 32                                                            | 24      | 8          | 62                                                       | 53      | 9          |
| I 1              | lourd n° 1     | lourd n° 1   | 35                                                            | 43      | 8          | 40                                                       | 48      | 8          |
| I 6              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 41                                                            | 39      | 2          | 77                                                       | 74      | 3          |
| I 7              | > lourd n° 2   | lourd n° 2   | 50                                                            | 49      | 1          | 89                                                       | 84      | 5          |
| Q 1              | lourd n° 1     | lourd n° 1   | 37                                                            | 32,5    | 4,5        | 40                                                       | 38      | 2          |
| Q 2              | lourd n° 1     | lourd n° 1   | 38                                                            | 49      | 11         | 43                                                       | 54      | 11         |
| Q 3              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 52                                                            | 46      | 6          | 82                                                       | 80      | 2          |
| K 1              | lourd n° 1     | lourd n° 2   | 44                                                            | 55      | 11         | 50                                                       | 61      | 11         |
| K 2              | lourd n° 2     | lourd n° 2   | 45                                                            | 46      | 1          | 76                                                       | 78      | 2          |
| IK 3             | > lourd n° 2   | > lourd n° 2 | 58                                                            | 60      | 2          | 97                                                       | 94      | 4          |
| IK 4             | > lourd n° 2   | > lourd n° 2 | 51                                                            | 60      | 9          | 98                                                       | 94      | 4          |

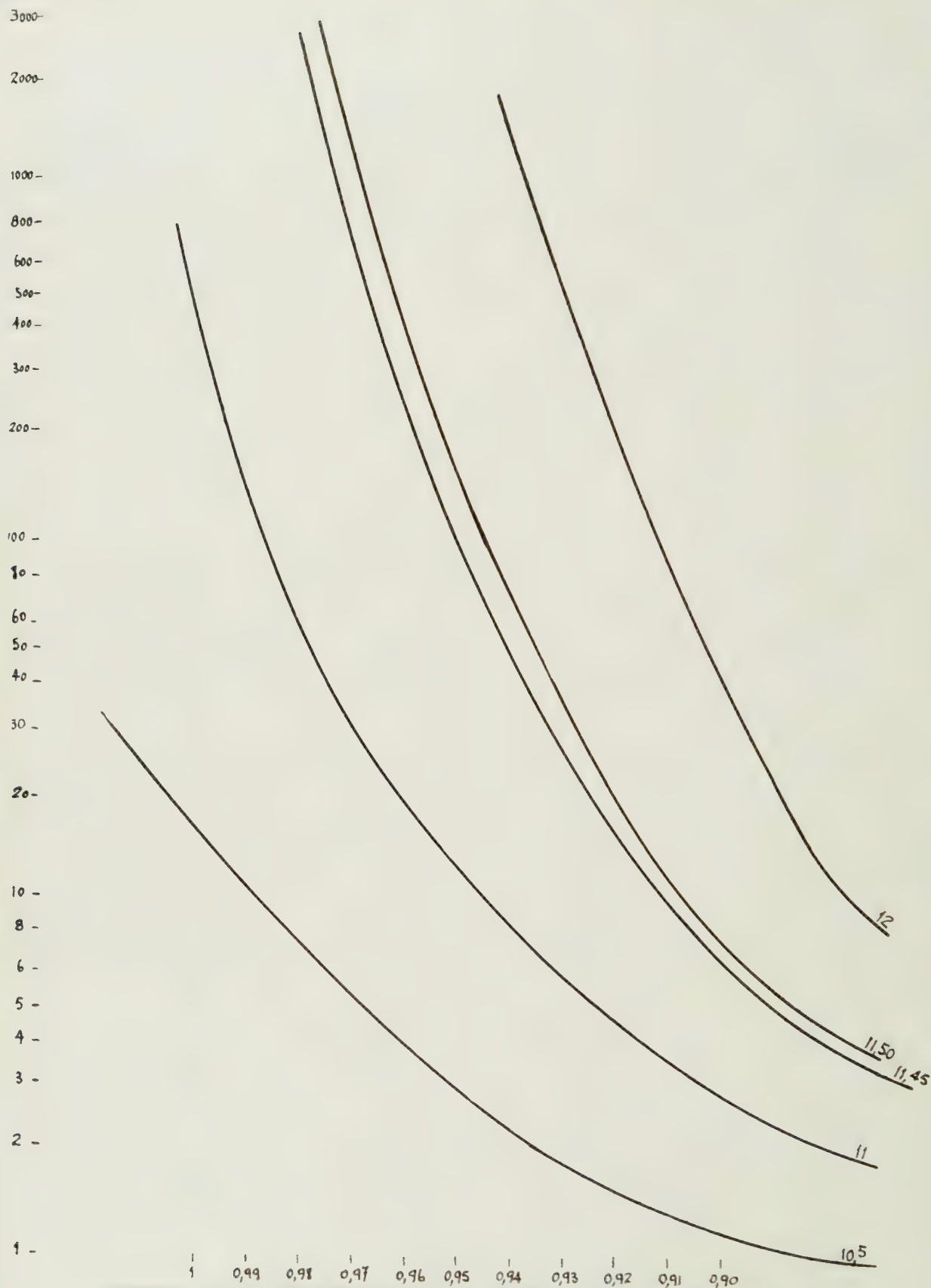


COURBES VISCOSITE TEMPERATURE DE QUELQUES  
ECHANTILLON REEL ET TRANSFORME



COURBES VISCOSITÉ TEMPERATURE DE QUELQUES ECHANTILLONS  
REELS & TRANSFORMÉS

viscosité cstk à 50°C.



VARIATION DE LA VISCOSITÉ CENTISTOKES A 50°C. EN FONCTION DE LA DENSITÉ 15/4 POUR DIVERSES VALEURS DU COEFFICIENT K

d. 15/4

Outre la confirmation du résultat trouvé ci-dessus, il faut noter que ces considérations sur le facteur K donnent pratiquement un moyen nouveau de détermination de la viscosité à 50°C. On prendra une valeur de K égale à 11,45 pour tous les fuels et en utilisant le diagramme fig. 10 à l'envers, on peut déterminer les viscosités pour des valeurs données de la densité.

[illegible]

TABLEAU XII

| Echantillon<br>N° | Valeur de la viscosité en cSk à 50 °C |        |                                       | Echantillon<br>N° | Valeur de la viscosité en cSk à 50 °C |        |                                       |
|-------------------|---------------------------------------|--------|---------------------------------------|-------------------|---------------------------------------|--------|---------------------------------------|
|                   | Calculée par K                        | Réelle | Calculée<br>par le facteur<br>A ou A' |                   | Calculée par K                        | Réelle | Calculée<br>par le facteur<br>A ou A' |
| A 1               | 13                                    | 30,8   | 50                                    | R 1               | 87                                    | 280    |                                       |
| A 2               | 87                                    | 168,5  |                                       | R 2               | 80                                    | 320    |                                       |
| A 3               | 1000                                  | 723    | 525                                   | S 1               | > 5000                                | 725    |                                       |
| A 4               | 56                                    | 116,5  | 129                                   | S 2               |                                       | 118    |                                       |
| A 5               | 190                                   | 302    |                                       | S 3               | 80                                    | 13,5   |                                       |
| A 6               | 80                                    | 126    | 170                                   |                   |                                       |        |                                       |
| A 7               | 175                                   | 233    |                                       | T 1               | 11                                    | 25     |                                       |
| I 1               | 23                                    | 51     | 71                                    | T 2               | 455                                   | 350    |                                       |
| I 2               | 56                                    | 81,9   |                                       | Mac Faddin        | 80                                    | 433    |                                       |
| I 3               | 80                                    | 136,9  |                                       | Colombie          | 175                                   | 350    |                                       |
| I 4               | 1290                                  | 715    |                                       |                   |                                       |        |                                       |
| I 5               | 80                                    | 137    |                                       | IK 1              | 3700                                  | 797    |                                       |
| I 6               | 190                                   | 304    | 250                                   | IK 2              |                                       | 829    |                                       |
| I 7               | 655                                   | 535    | 450                                   | IK 3              |                                       | 797    | 1000                                  |
| I 8               | 145                                   | 283    |                                       | IK 4              | > 5000                                | 517    | 1000                                  |
| K 1               | 49,5                                  | 77,6   | 130                                   | IK 5              |                                       | 359    |                                       |
| K 2               | 210                                   | 304    | 345                                   | IK 6              |                                       | 462,5  |                                       |
| K 3               | 795                                   | 645    |                                       | IK 7              |                                       | 1422   |                                       |
| Q 1               | 12                                    | 34     | 44                                    | QV 1              | 630                                   | 339    |                                       |
| Q 2               | 32                                    | 54     | 92                                    | QV 2              | 730                                   | 326,5  |                                       |
| Q 3               | 400                                   | 600    | 365                                   | QV 3              | > 5000                                | 1270   |                                       |
| B 1               | 2800                                  | 987    |                                       | QTj 1             | 560                                   | 403    |                                       |
| B 2               | > 5000                                | 717    |                                       | QTj 2             | 1290                                  | 690    |                                       |
| B 3               |                                       | 829    |                                       | QTj 3             | 1500                                  | 502    |                                       |
| W 1               | 15                                    | 68,2   | 64                                    | AIR 1             | 32                                    | 115    |                                       |
| W 2               | 18,6                                  | 104    |                                       |                   |                                       |        |                                       |
| W 3               | 23,5                                  | 152    | 85                                    |                   |                                       |        |                                       |
| Al 1              | 65                                    | 206    | 140                                   |                   |                                       |        |                                       |
| Al 2              | 118                                   | 80,5   |                                       |                   |                                       |        |                                       |

Les résultats obtenus pour les échantillons examinés donnent les résultats consignés aussi sur le tableau n° XII. On peut dire qu'en raison de la forme des courbes du diagramme fig. 9 la précision diminue pour les densités élevées au-delà de 0,95.

En ce qui concerne la précision de cette nouvelle méthode, nous nous reporterons aux explications

données plus haut pour la première méthode.

A titre de comparaison, nous avons indiqué également sur le tableau n° XII les résultats obtenus par cette première méthode (facteurs A ou A' et relevés sur les graphiques fig. 7 et 8.

Il n'y a guère de règle à en tirer.

## ECHANTILLONS EXAMINES

### BRUT ARABIE paraffinique sulfureux.

Echantillon A 1 : Résidu de distillation atmosphérique  
 » A 2 : Résidu de distillation sous vide  
 » A 3 : Résidu de distillation sous vide plus épuisé que le précédent.  
 » A 4 : Résidu de distillation atmosphérique

Echantillon A 5 : Résidu de distillation atmosphérique plus épuisé que le précédent.  
 » A 6 : Résidu de distillation atmosphérique  
 » A 7 : Résidu de craquage catalytique procédé TCC.

**BRUT IRAK** mixte paraffino-asphaltique-naphténique avec prédominance paraffinique moyennement sulfureux.

Echantillon I 1 : Résidu de distillation atmosphérique  
» I 2 : Résidu de distillation sous vide } même échantillon avec épuisements croissants.  
» I 3 : » » }  
» I 4 : » » }  
» I 5 : Résidu de distillation sous vide }  
» I 6 : » » } même échantillon avec épuisement croissant.  
» I 7 : » » }  
» I 8 : » » }

**BRUT KUWAIT** paraffino-asphaltique.

Echantillon K 1 : Résidu de distillation atmosphérique  
» K 2 : Résidu de distillation sous vide  
» K 3 : Résidu de distillation sous vide plus épuisé que le précédent.

**BRUT QATAR** mixte avec prédominance paraffinique.

Echantillon Q 1 : Résidu de distillation atmosphérique  
» Q 2 : Résidu de distillation sous vide  
» Q 3 : Résidu de distillation sous vide plus épuisé que le précédent.

**BRUT BASRAH**

Echantillon B 1 : } Résidu de craquage catalytique TCC partiellement dilué avec du gas-oil de même origine pour l'amener à faire une base fuel visqueuse.  
» B 2 : }  
» B 3 : }

**BRUT WEBSTER**

Echantillon W 1 : }  
» W 2 : } Résidus de distillation atmosphérique  
» W 3 : }

**BRUT ALSACIEN** paraffino-asphaltique peu sulfureux.

Echantillon Al 1 : Résidu alsacien sous vide  
» Al 2 : Résidus paraffineux craqués thermiquement.

**BRUTS RUSSES** mélange de Tuimaza paraffinique et Krasnodar mixte avec part importante de naphténique.

Echantillon R 1 : }  
» R 2 : } Résidus de distillation atmosphérique.

**HUILE DE SCHISTES** paraffinique peu sulfureuse.

Echantillon S 1 : Résidu de craquage thermique  
» S 2 : } Produits commerciaux résidus de craquage thermique ajustés avec du gas-oil aux caractéristiques.  
» S 3 : }

**BRUT TEXAS** mixte avec prédominance paraffinique.

Echantillon T 1 : } Produits commerciaux provenant de résidus  
» T 2 : } de craquage thermique.

**BRUT DIVERS :**

— Mac Faddin - Brut Gulf Coast hybride (naphténique avec paraffine)

Echantillon MF : résidu de distillation atmosphérique.

— Colombie

Echantillon Col : résidu de distillation atmosphérique.

**MELANGES DIVERS :**

— Mélange 50 % Irak, 50 % Kuwait résidu de craquage catalytique TCC dilué avec du gas-oil pour obtenir une base visqueuse utilisable.

Echantillons IK 1, IK 2, IK 3, IK 4, IK 5, IK 6, IK 7.

— Mélange 2/3 Qatar, 1/3 Valasquez (brut même origine de traitement que ci-dessus).

Echantillons QV 1, QV 2, QV 3.

— Mélange 50 % Qatar 50 % Tia Juana (même origine de traitement que ci-dessus).

Echantillons QTj 1, QTj 2, QTj 3.

— Mélange 20 % brut alsacien 80 % rsuse (Tuimaza paraffinique) résidu de distillation atmosphérique.

Echantillon Al R 1.

## LISTE DES REFERENCES

### CHAPITRE V - sous chapitre A.

- (1) DEAN AN DAVIS. — *Chemical and Metallurgic Eng.* vol. 36 (618) année 1929.
- (2) Pr. UBBELOHDE. — *Zur Viskosimetrie.* Leipzig 1936 - Verlag Hirzel.
- (3) M. JORDACHESCU. — *Anomalies de viscosité à basse température.* Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg 1935.
- (4) H. WEISS et M. LOUIS. — *Viscosité et pseudoplasticité. The science of petroleum - tome II.*

## B) CHALEUR SPECIFIQUE

C'est une caractéristique importante des fuels qui complète, dans une certaine mesure, la viscosité. Elle permet, en effet, de calculer la quantité de chaleur nécessaire pour amener le produit à température telle que la viscosité soit suffisamment basse pour qu'il puisse être facilement manipulé ou utilisé dans les brûleurs.

### Rappel de définitions.

La chaleur spécifique à volume ou à pression constante à une température  $t^\circ$  est la quantité de chaleur à fournir à l'unité de masse pour élever sa température de  $^\circ$  à  $(t + 1)^\circ$ , le volume ou la pression étant maintenus constants.

En pratique c'est la chaleur spécifique à pression constante qui est utilisée et que l'on désigne sous le nom de chaleur spécifique tout court.

On définit aussi la chaleur spécifique moyenne entre  $t^\circ$  et  $t'^\circ$  de façon analogue.

La chaleur spécifique varie avec la température. A pression constante, elle croît avec elle. Elle ne doit être prise en considération que dans la zone de température où le produit ne subit pas de transformation.

### Détermination.

La détermination directe des chaleurs spécifiques relève de laboratoires bien équipés avec du personnel entraîné car elle est délicate. Aussi, il est impossible de l'envisager comme une opération relativement courante. Nous ne l'avons pas faite nous-mêmes.

### Relation avec la densité.

Pour la détermination de la chaleur spécifique à partir de la densité, on peut utiliser une formule de Cragoë :

$$C = \frac{1}{\sqrt{d}} (0,403 + 0,00081 t)$$

où  $d$  = densité à  $15^\circ/4^\circ\text{C}$

et  $t$  = la température en degrés C.

Elle a été établie expérimentalement. On peut la traduire graphiquement par l'abaque (fig. 16).

On utilise aussi pratiquement des graphiques comme celui représenté fig. 17, qui ne correspondent plus exactement à la formule donnée plus haut.

Toutefois, cette formule initiale permet de vérifier à nouveau l'existence d'une formule simple reliant la densité à cette caractéristique et elle est très utile si on ne dispose pas des graphiques dont il a été question.

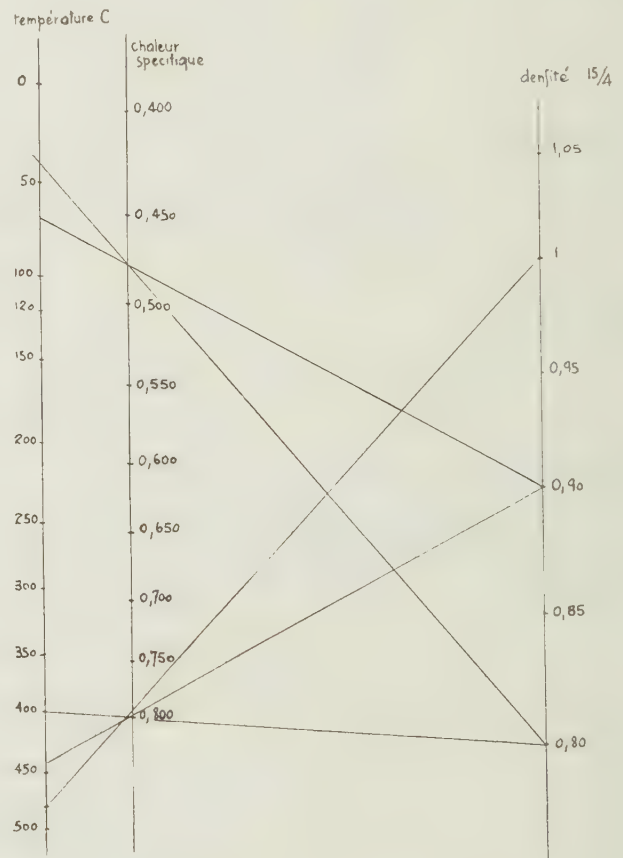


Figure 16

ABaque POUR LE CALCUL DE LA CHALEUR  
SPECIFIQUE DES FUEL OILS PAR LA FORMULE Cragoë

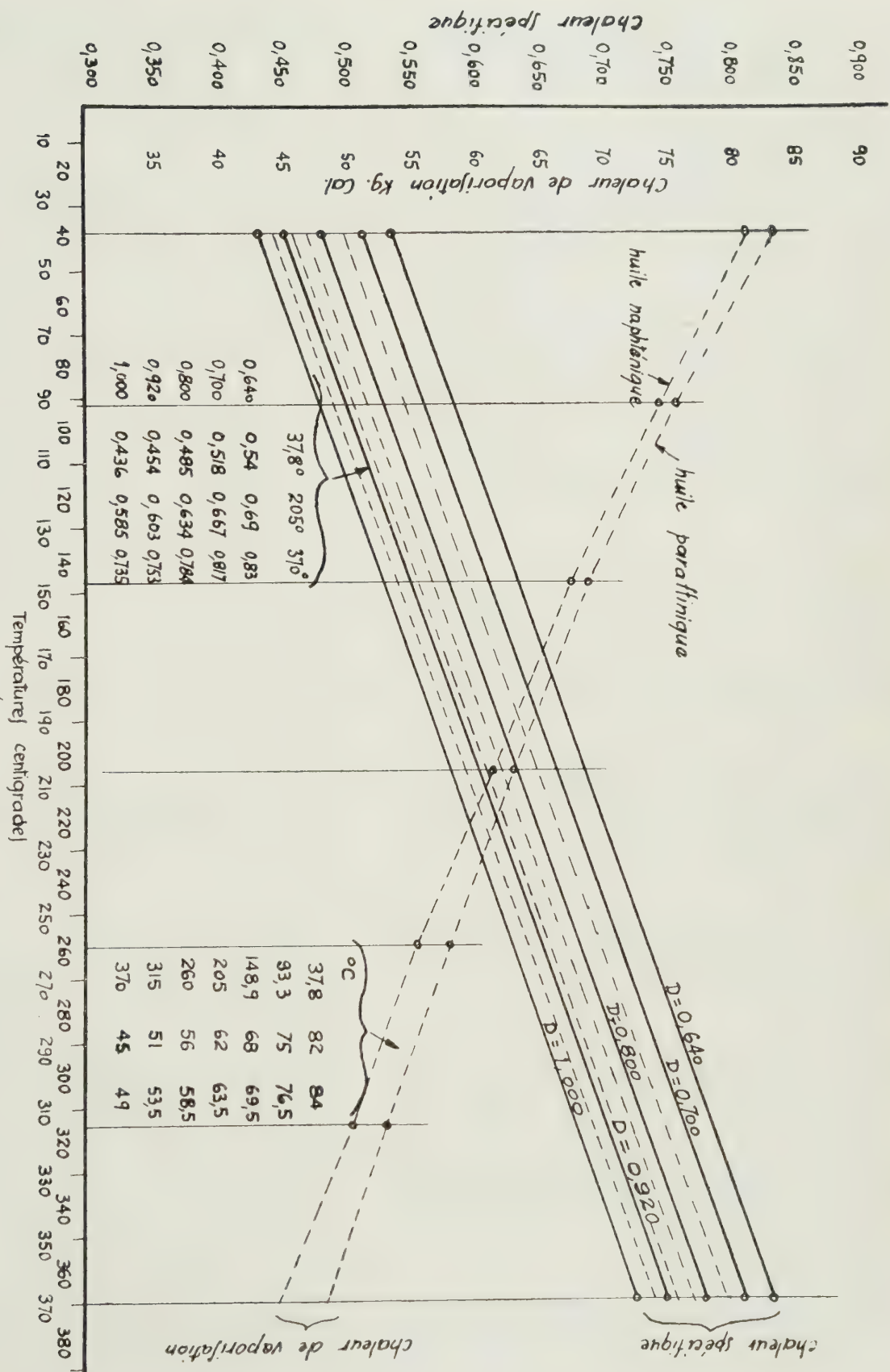


Figure 17

CHALEUR SPECIFIQUE ET VAPORISATION DE L'HUILE MINERALE  
EN FONCTION DE LA TEMPERATURE ET DE LA DENSITE

La précision est de l'ordre de 5 %. Mais par comparaison avec les courbes expérimentales dont il vient d'être question, on s'aperçoit que dans certains cas, les erreurs peuvent devenir beaucoup plus importantes.

Plus particulièrement, elle doit être corrigée si l'on a affaire à des produits craqués. Il faut alors diminuer la valeur obtenue de 4 %. Pour un mélange dans lequel les produits craqués entrent pour les deux tiers, le coefficient de réduction n'est plus que de 2 %.

Il est évidemment bien difficile de savoir, à priori, si un fuel contient ou non des produits craqués. Si on le sait on peut appliquer les coefficients donnés, sinon comme il y a de fortes chances, dans l'état actuel des choses, pour que les produits du commerce en contiennent, on peut appliquer systématiquement un coefficient de réduction de 2 %, mais cette incertitude contribue à diminuer encore la précision.

#### FORMULES RELIANT LA DENSITÉ À D'AUTRES CARACTÉRISTIQUES THERMIQUES

D'autres formules, analogues à celles qui ont été données, lient la densité à d'autres caractéristiques thermiques.

Nous citerons plus particulièrement : la conductibilité thermique du liquide, c'est-à-dire : la quantité de chaleur transmise à l'unité de masse du corps par  $\text{cm}^2$  de surface de transfert, par  $d$  °C de différence de température et par seconde.

Elle peut être utile à connaître lors du calcul des appareils de réchauffage où elle intervient d'ailleurs, en général, sous sa forme inverse, appelée résistance thermique.

La relation est :

$$\frac{0,00028}{d} (1 - 0,00054 t)$$

$d$  = densité  $15^\circ/4^\circ\text{C}$      $t$  = température en  $d$  °C

qui donne la conductibilité à 10 % près. La formule n'est valable qu'entre 0 et  $200^\circ\text{C}$ , intervalle largement suffisant pratiquement.

On pourrait encore citer :

a) La chaleur latente de vaporisation qui est la quantité de chaleur nécessaire pour faire passer

de l'état de vapeur, l'unité de masse (ou de volume) du produit se trouvant à la pression atmosphérique et à une température définie.

La relation liant la température et la densité à la chaleur latente de vaporisation est :

$$\text{chaleur latente de vaporisation} = \frac{1}{d} (60 - 0,09 t)$$

$t$  = température en °C     $d$  = densité  $15^\circ/4^\circ\text{C}$ .

L'erreur que l'on commet par emploi de cette formule est de l'ordre de 10 %. Elle n'est d'ailleurs valable que de  $40$  à  $300^\circ\text{C}$ , et pour des densités ne dépassant pas 0,95.

b) Le coefficient de dilatation du produit qui est sa variation de volume quand sa température passe de  $t^\circ$  à  $(t + 1)^\circ$ , les autres conditions étant bien déterminées.

Ce coefficient est égal à :

$$A + 2B (t - 15)$$

avec

$$\log (A \times 10^3) = 1,09 + \frac{0,70}{d}$$

$$\log (B \times 10^8) = \frac{2,10}{d} - 0,69$$

L'erreur commise est de l'ordre de 5 % par rapport aux mesures directes. La formule n'est valable que de  $0^\circ$  à  $100^\circ$ .

∴

Nous pourrions citer encore d'autres formules analogues, mais elles n'auraient guère d'utilisation dans le strict cadre de notre étude.

Elles montrent toutefois que la caractéristique représentative choisie permet de déterminer avec plus ou moins de précision, un grand nombre de caractéristiques d'utilisation des produits. La densité est donc bien une caractéristique représentative des fuels.

#### C) TENEUR EN EAU ET SEDIMENTS

Cette caractéristique n'a été associée aux deux précédentes que parce qu'elle est à classer dans la catégorie des caractéristiques relatives à la manutention et à l'utilisation des fuels. Mais :

— elle présente un intérêt plus général car toutes les caractéristiques envisagées jusqu'ici se rapportent à un produit sec. Si le produit est humide, on devra faire la correction nécessaire pour rapporter la détermination au poids ou au volume sec.

— elle n'est liée en rien à la constitution chimique du produit mais à des éléments étrangers introduits fortuitement au cours du traitement ou des manipulations, ou bien pré-existant dans le pétrole brut de base, c'est-à-dire aux constituants de la catégorie impuretés dont il a été question au chapitre I, paragraphe 4 : Composition des fuels.

### Origine et examen de ces impuretés.

a) *Eau*. — Elle a toujours été introduite accidentellement, soit au cours de la fabrication, soit au cours du stockage. En général, elle est présente sous forme d'émulsion eau dans le fuel car si elle était trouvée à l'état dit libre, ou en émulsion peu tenace elle aurait tendance à se séparer assez facilement. Les émulsions existantes sont souvent assez stables dans les conditions ordinaires pour introduire des % d'eau qui sont loin d'être négligeables.

L'eau contient presque toujours des sels en dissolution. Se trouvant dans le produit à l'origine, ils ont été dissous par l'eau accidentelle avec laquelle ils ont été mis en contact. C'est un facteur de stabilisation des émulsions.

Ces émulsions sont aussi rendues plus tenaces par les manutentions et agitations que subit le produit surtout s'il est visqueux. Elles le sont aussi par la présence d'impuretés solides comme il va être dit ci-dessous.

Il s'ensuit que l'eau introduite est très difficile à éliminer, surtout lorsqu'elle existe en pourcentage modéré mais toutefois avec des valeurs supérieures à celles acceptables à l'usage. A moins de vouloir procéder à un véritable traitement de désémulsion qui nécessiterait des installations importantes, le seul moyen de faire décanter l'eau est le chauffage. C'est la raison pour laquelle, surtout pour les produits visqueux, on a intérêt à prévoir un chauffage continu dans les cuves de stockage. Par repos, il se produit une certaine décantation et les fractions les plus émulsionnées ont tendance à se déposer dans le fond, même si elles ne perdent pas leur eau, la partie supérieure du réservoir contenant un produit plus sec.

Si l'on ajoute que cette eau, outre les bouchages de filtres ou de canalisations par les émulsions

formées, est un facteur d'irrégularité de la combustion, on comprendra aisément la faible valeur de la teneur admise par les spécifications des fuels.

b) *Sédiments*. — On désigne sous ce terme indistinctement toutes les impuretés solides des fuels (et des produits du pétrole en général) qu'elles aient été présentes dans le pétrole brut d'origine (ceci pour les fuels de distillation) ou introduites par le traitement ou accidentellement.

On trouvera : du sable ou de la terre, des poussières métalliques, des débris d'oxydation de l'appareillage, des fibres végétales, du coke ou particules charbonneuses, etc... On peut même y ajouter l'asphalte précipité pour les fuels qui en contiennent.

Mais, il existe pour les fuels, une origine de sédiments qui présente une beaucoup plus grande importance et surtout beaucoup plus grave : ce sont les sédiments provoqués par les phénomènes de floculation.

Ces phénomènes n'apparaissent que dans les fuels de craquage. Nous avons dit, à plusieurs reprises, que les fuels du commerce ayant pour base des résidus de craquage thermique ou catalytique, sont des mélanges de ces résidus avec des produits plus fluides destinés à leur donner la viscosité réglementaire dont la valeur a été choisie pour les rendre manipulables.

Or, ces résidus apparemment stables, peuvent après leur dilution donner lieu à des phénomènes de floculation qui n'apparaissent qu'au-dessus d'une certaine température (de l'ordre de 40 à 50° C) et qui s'accroissent et s'amplifient lorsque la température augmente.

Le phénomène peut présenter une telle ampleur que l'on voit — quand des précautions ne sont pas prises — des réservoirs entiers littéralement pris en masse.

Il a, bien entendu, fait l'objet de nombreuses études, notamment pour les fuels visqueux qui sont, en général, les plus riches en impuretés. Sans qu'il soit possible de donner des lois bien définies on peut dire :

— que les floculations se produisent ou ne se produisent pas, selon la façon dont est fait le mélange et les produits mélangés ;

— que les fuels résidus de craquage catalytique sont plus instables et, par conséquent, sont plus propres à donner des réactions de floculation que ceux de craquage thermique pur ;

— que le soufre et les composés sulfurés jouent un rôle extrêmement important. Or, les fuels à teneur élevée en soufre, sont nombreux actuellement sur le marché. Nous rappelons que la teneur en soufre admise est de 4 % pour les fuels lourds n° 2, valeur maxima.

Actuellement, les phénomènes d'une ampleur aussi grande que celle donnée plus haut ne se produisent plus, mais il se produit souvent des réactions de floculations limitées qui augmentent la teneur en sédiments (1), (2), (3), (4), (5).

Ces sédiments ont de nombreux inconvénients :

- bouchage des canalisations et des filtres,
- bouchage ou simplement irrégularité de fonctionnement des brûleurs. Tendance à y donner du coke,
- facilité de formation et stabilisation des émulsions, entraînant une augmentation totale et surtout locale de la viscosité du produit, d'où également nouvelles causes d'irrégularités d'alimentation et de combustion.

C'est donc autre chose que la simple communauté de désignation sous le nom d'impuretés qui a fait lier ensemble dans une même caractéristique la teneur en eau et la teneur en sédiments, mais le fait que l'une et les autres conjuguent leurs efforts dans un sens défavorable à la bonne utilisation du combustible.

#### Dosage de ces impuretés.

L'eau et les sédiments peuvent être déterminés globalement ou séparément :

a) *Méthode globale.* — Elle consiste à opérer par centrifugation après dilution dans un solvant tel que le benzol pour les produits colorés et visqueux. Pour ces derniers, on peut aussi être amené à les préchauffer, de façon à diminuer la viscosité.

Utiliser une centrifuge du type normalisé (AF NOR - ASTM) à 3.000 tr/mn, à entraînement mécanique. La mesure est simple, mais elle n'est pas toujours aussi facile à effectuer qu'il ne le paraît, en raison de l'irrégularité du ménisque de séparation eau + impuretés et fuel. Pour ces derniers, la difficulté peut être renforcée par leur couleur foncée.

b) *Dosage de l'eau.* — Pour différentes raisons, il est désirable de pouvoir déterminer seulement la teneur en eau. On peut déjà facilement en déceler la présence, soit en chauffant dans un tube à essai

le produit (avec de l'eau, il y a des crépitements caractéristiques) soit en projetant un peu de sodium dans le produit chauffé.

La méthode de dosage classiquement utilisée consiste à entraîner l'eau par distillation avec un solvant. Moyennant quelques précautions on obtient alors la teneur exacte en eau.

On utilise comme solvant le toluène (ébullition 110° C) ou le xylène (140° C). A notre avis, le xylène est préférable, car les émulsions qu'il donne avec l'eau se rompent plus facilement que celles avec le toluène.

Nous avons particulièrement étudié cette question au laboratoire de Thermique industrielle du Conservatoire des Arts et Métiers à l'occasion d'une mise au point de la méthode pour d'autres combustibles. L'appareillage classique, qui fait l'objet des normes AFNOR T. 60-113 et ASTM D. 95-96 T, ne nous paraît pas donner, quant à sa forme et sa matière, entièrement satisfaction. Il n'y a, en effet, pas toujours bonne séparation du niveau eau et solvant et qui plus est, il y a possibilités d'accrochage, en divers points, de gouttes d'eau qu'il est ensuite très difficile de faire descendre dans la partie graduée du décanteur. D'où des erreurs extrêmement importantes.

Les transformations que nous avons apportées sont les suivantes :

- réalisation d'un appareillage en un matériau, sans aspérités, par emploi du cristal à la place de verre pour le réfrigérant et le décanteur,
- réalisation d'un décanteur dont les dimensions permettent de le soustraire à la chaleur du ballon à cause de la fragilité du cristal, ce qui, en outre, facilite la séparation du mélange solvant-eau.

La forme de l'appareil, en séparant bien nettement la zone de décantation de celle où se rassemble l'eau et se fait la mesure, permet d'augmenter les dimensions de la zone de décantation (diamètre et hauteur) ce qui favorise la décantation et également empêche de l'eau non décantée de retourner au ballon.

Par contre, la partie de l'appareil où se rassemble l'eau décantée est cylindrique (non conique) et de petit diamètre. On peut donc faire des mesures précises et surtout de précision constante, ce qui n'est pas le cas avec la forme conique.

Toutes ces améliorations permettent de remédier aux imperfections de l'appareillage classique.

Nous avons aussi étudié particulièrement le mode opératoire :

— L'appareillage est lavé soigneusement au mélange sulfochromique, puis séché à l'alcool. On enlève ainsi toutes les traces de produits qui auraient pu être entraînés par l'ébullition et déposés sur une partie quelconque de l'appareillage, et susceptibles par la suite de gêner le rassemblement correct des gouttelettes d'eau.

— Le combustible pesé est mis dans le ballon avec une quantité suffisante de solvant (100 cm<sup>3</sup> pour 10 gr de produit). Ce solvant est pris saturé d'eau pour éviter toutes erreurs. On ajoute quelques morceaux de pierre ponce pour régulariser l'ébullition.

— L'appareillage étant en ordre de marche, l'allure de chauffe présente une certaine importance pour éviter une ébullition tumultueuse qui rend les phénomènes de décantation difficiles et peut même empêcher le fonctionnement de l'appareil par création d'une surpression dans le ballon, le réfrigérant étant alors trop faible pour condenser les vapeurs. Il se forme un bouchon liquide qui ne peut plus redescendre et risque de sortir par la partie supérieure. D'où erreur dans la mesure et risques d'incendie.

Le mélange commence à distiller vers 120-125°C, puis la température se stabilise vers 138°C pour monter en fin d'opération, à 139-140°C. L'opération est alors terminée. En fin d'opération l'eau n'arrive plus guère qu'à l'état de fines gouttelettes qui ont de la difficulté à décanter. Aussi, il reste presque toujours une émulsion eau-xylène qui se casse par repos en quelques heures. On a donc intérêt à ne faire la lecture qu'un certain temps après l'opération.

A noter également qu'il est possible, par introduction d'un peu de xylène chaud à la partie supérieure du réfrigérant, d'entraîner toutes les traces d'eau qui auraient pu rester accrochées en un point quelconque de l'appareillage.

— On peut lire directement sur la graduation de la partie étroite du décanteur contenant l'eau, le volume de celle-ci.

Si on prend bien toutes les précautions signalées, la seule erreur est, en fait, celle de la lecture sur la graduation. Le ménisque étant bien fermé, pour un diamètre de 7 mm, on peut faire une erreur de niveau de 0,1 mm soit, pour une teneur en eau de 1 %, une erreur de l'ordre de 3 à 4 % contre 10 % pour la méthode normale.

Nous avons également étudié une méthode utilisant, comme solvant, le tétrachlorure d'éthane

(ébullition 147°C) qui présente l'avantage de ne pas être combustible, donc d'éviter les dangers d'incendie tels que celui signalé ci-dessus. En outre, il y a bonne séparation de l'eau et du solvant.

Il  $\alpha$ , par contre, l'inconvénient d'être plus lourd que l'eau. Ce qui amène à une modification de l'appareillage classique. Nous avons imaginé un appareil construit ensuite et expérimenté au laboratoire du Professeur VERON au Conservatoire des Arts et Métiers. Il est analogue au précédent mais comporte une deuxième tubulure permettant le retour du tétrachlorure condensé au ballon au lieu de faire revenir celui-ci par la tubulure d'arrivée des vapeurs. Cette deuxième tubulure fait communiquer une capacité d'assez gros volume qui se trouve située en dessous de la partie étroite graduée du décanteur avec laquelle elle communique par un robinet.

Au cours de l'opération, il faut veiller soigneusement à ce que le niveau du liquide dans le décanteur ne s'élève pas au point de déborder par la tubulure la plus élevée, ni qu'il ne s'abaisse pas de telle sorte que de l'eau soit entraînée avec le solvant par la tubulure inférieure.

Après l'opération, on ferme le robinet, puis après refroidissement et cassage de l'émulsion éventuelle, on amène le niveau de l'eau au 0 de la graduation. On lit alors, comme ci-dessus, directement le volume d'eau recueilli.

c) *Dosage des sédiments.* — Quand on dose l'eau à part, on peut doser aussi les sédiments à part. Cette façon d'opérer permet, le cas échéant, de les examiner.

Ce dosage se fait de façon classique par des méthodes normalisées :

— soit par dissolution et extraction au moyen d'un solvant (benzène) dans une cartouche en terre poreuse. On épuise le fuel à l'ébullition et il ne reste dans la cartouche que les insolubles dans le solvant. Une différence de pesée de la cartouche propre et après l'opération donne les sédiments.

— soit par filtration sur un creuset en verre fritté ou sur du papier filtre. Le fuel essayé est dilué auparavant dans un solvant. La méthode sur papier filtre permet, plus commodément, d'examiner le résidu insoluble.

d) *Dosage des sédiments potentiels - Essais de stabilité des fuels.*

— Le dosage à proprement parler se fait en comparant la teneur en sédiments d'un mélange fuel et gas-oil préparé spécialement pour l'essai

mais comme il a été ou devra être effectué réellement, avant et après un traitement thermique approprié.

Le dosage se fait par centrifugation sans dissolution dans un solvant. La différence entre les volumes de matières séparées donne la valeur de la floculation.

— On utilise aussi des essais de stabilité qui constituent un test de la tendance à la formation de sédiments, avec numérotation de l'aptitude du produit à une plus ou moins grande stabilité comparativement à une échelle prévue à l'avance. Le principal de ces essais est celui du réchauffeur NBTL. Un appareillage différent a été proposé par l'ASTM mais il fonctionne selon les mêmes idées directrices.

On réchauffe un produit en circulation à faible vitesse dans un tube maintenu à 315°C. pendant 20 heures. Après un arrêt de l'opération, on procède aux opérations suivantes sur trois sections du tube :

- sur une section on lave au benzène et on essuie avec un chiffon,
- sur une deuxième section on lave au benzène mais on n'essuie pas,
- sur une troisième section on ne lave ni n'essuie.

L'examen de ces trois sections permet de classer le fuel dans l'une des catégories : stable, moyenne, instable.

On voit combien ce genre d'essai est empirique.

e) *Dosage des asphaltes.* — On peut aussi rapprocher du dosage des sédiments, le dosage des asphaltes qui jouent un grand rôle dans la sédimentation par leur précipitation. Il peut, en effet, donner des indications intéressantes sur les possibilités de sédimentation éventuelles.

On distingue artificiellement :

— l'asphalte dur, formé par les composés insolubles dans l'alcool et précipités soit par l'éther de pétrole (distillation entre 35°C et 50°C) ou l'essence dite normale (distillation entre 65°C et 85°C). On sépare les précipités par filtration.

— l'asphalte mou : matières asphaltiques insolubles dans un mélange contenant 1 partie d'alcool pour 2 d'éther sulfurique.

En fait, seul le dosage des sédiments proprement dit intervient dans les caractéristiques des fuels, les deux autres déterminations sont intéressantes pour étudier la tendance à leur floculation ou la précipitation des asphaltes.

## Relations entre la densité et la teneur en eau et sédiments.

Il est bien évident que des relations du genre de celles que nous avons établies précédemment, ne sont pas concevables car il n'y a plus aucun rapport entre la densité caractéristique de la structure interne d'un produit et ces impuretés introduites accidentellement.

Si cela est absolument impossible à envisager pour les impuretés extrêmement hétérogènes que constituent les sédiments, on pourrait peut-être établir une relation directe entre la densité d'un fuel et sa teneur en eau.

Toutefois, pratiquement cela est impossible car :

— l'eau a une densité très voisine de celles des fuels et les erreurs commises pourraient être de l'ordre de grandeur de la variation de densité, voire même supérieures. Seule cette méthode serait admissible pour des produits légers, mais outre qu'ils ne concernent pas la présente étude, du fait de leur faible densité et de leur viscosité quasi nulle, l'eau introduite accidentellement se décante facilement,

— l'eau n'est, en général, pas pure mais contient des sels en dissolution, donc peut avoir une densité supérieure à 1 et inconnue a priori,

— l'eau se présente sous forme d'émulsions qui retiennent des sédiments et, par conséquent, une mesure risque d'être faussée.

Il ne faut donc guère garder l'espoir d'utiliser une relation directe ou un abaque pour lier la densité à la teneur en eau et sédiments. La seule méthode à utiliser est la détermination directe.

Il y a intérêt à utiliser pour la teneur en eau un appareil de distillation. Quant à la teneur en sédiments, la méthode par filtration est simple et ne nécessite guère d'appareillage. Elle est donc à recommander.

*Nota.* — Il existe toutefois une méthode de détermination de l'humidité qui est, en principe, liée à la densité et que l'on pourrait utiliser. Toutefois, nous n'avons pas eu l'occasion de l'expérimenter et les résultats que nous connaissons (6) devraient être réexaminés et faire l'objet d'études plus développées.

La plupart des matériaux non métalliques, à l'état sec, conduisent très peu le courant électrique. Ils ont des propriétés diélectriques, c'est-à-dire que, introduits dans un champ électrique, ils présentent des phénomènes de polarisation diélectrique.

La permittivité diélectrique  $\epsilon$  caractérise la susceptibilité de polarisation diélectrique du matériau. Cette caractéristique est fortement influencée par l'humidité du matériau. Elle augmente avec celle-ci et ceci d'autant plus que le matériau initial a une permittivité faible.

La variation de la permittivité avec l'humidité est une loi reproductible et valable dans les deux sens. On peut donc l'utiliser comme méthode de mesure de cette humidité.

Pour les fuels,  $\epsilon$  varie de 2 à 2,5 environ (alors que pour l'eau  $\epsilon = 81$ ) et elle dépend de la densité du produit.

On peut tracer un réseau de courbes donnant  $\epsilon = f$  (humidité) pour diverses densités. Ce sont des droites non parallèles.

Ainsi, un fuel de 0,900 de densité pour lequel  $\epsilon = 2,3$  quand l'humidité = 0 voit sa permittivité monter à 3,1 pour une teneur en eau de 10 %.

Si la densité est de 0,985,  $\epsilon = 2,5$  pour le produit sec.

En outre, on peut exprimer cette variation avec l'humidité par une loi :

$$\epsilon_h = x^1 \epsilon_{f1} + x^2 \epsilon_{f2}$$

où  $x^1$  et  $x^2$  sont les pourcentages des constituants (ici eau et fuel) :

$\epsilon_h$  la permittivité du fuel humide,

$\epsilon_{f1}$  la permittivité du fuel sec

et la permittivité de l'eau = 81

$L$  logarithme neperien.

Dans un des exemples étudiés,  $\epsilon$  calculé = 3,52,  $\epsilon$  mesuré = 3,23, donc une valeur acceptable de l'expression mathématique.

On peut, de ces indications, tirer deux conclusions :

- possibilité de mesure de l'humidité pour un produit donné ( $d = Cte$ ),
- mesure de la densité pour un produit d'humidité connue (sec par exemple).

En outre, il y a expression d'une nouvelle relation entre la densité et l'humidité.

Il faudrait toutefois étudier plus à fond cette question, pour laquelle, comme déjà dit, nous ne possédons que des informations succinctes.

Notamment, il faudrait définir sous quelle forme se trouve l'humidité : eau pure ou salée ? émulsions de quelles formes ? etc... Il faudrait aussi connaître dans quel sens il faut entendre fuel, avec ou sans impuretés ? etc...

De toute façon, il nous a paru intéressant de mentionner cette méthode qui pourrait, peut-être, permettre d'obtenir la relation densité-humidité que nous avons considérée comme quasi impossible à établir, par les procédés classiques. En outre, ceci montre à nouveau l'intérêt de la caractéristique densité, comme représentative de la nature d'un fuel.

#### BIBLIOGRAPHIE DU CHAPITRE V - sous chapitres B et C.

- (1) J. WOOG-GIVAUDON et SIGVALT. — Etude sur les fuels. Annales ONCL 1936, n° 91.
- (2) LOUIS. — Note sur la stabilité des fuels, 2<sup>me</sup> Congrès Mondial du Pétrole 1937, volume II, section 2.
- (3) W.J. VAN KERKVOORT, A.J. NIEUWSTAD et M. VAN DES WAARDEN. — Le comportement des systèmes hydrocarbures asphaltés. Un facteur important pour la stabilité et la comptabilité des fuels résiduels.
- (4) H. GAMLEN. — Formation of emulsion on fuel oil and possible control by chemical additives.
- (5) 4<sup>me</sup> Congrès de chauffage industriel 1952 - Groupe II - tome I.
- (6) M. STERU. — Le contrôle électrique de l'humidité des matériaux. Mesures et Contrôle Industriel. Janvier 1959, n° 260.

#### BIBLIOGRAPHIE GENERALE

Elle comporte des ouvrages d'intérêt général pour toute cette étude, non différenciés par chapitre :

- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM). — ASTM - Standards of petroleum products. Une édition annuelle.
- HOLDE. — Kohlen, Wasserstofföle und Fette.
- GURWITSCH. — Traitement des huiles minérales.
- AFNOR. — Normes AFNOR - Classes M et T.

## CONCLUSIONS

α) Les pétroles bruts ainsi que les produits commerciaux qui en sont issus, sont approximativement définis par de nombreuses caractéristiques.

Il est donc normal de voir apparaître à côté de caractéristiques classiques physiques ou chimiques, d'autres qui essaient de les remplacer quand les précédentes ne peuvent être employées (par exemple courbe de distillation au lieu de point d'ébullition) et surtout des caractéristiques d'emploi qui cherchent à réaliser en laboratoire, avec suffisamment de garantie de reproductibilité, les conditions de l'emploi auquel elles sont destinées.

Ces caractéristiques nécessitent souvent pour leur obtention des déterminations longues, compliquées et délicates.

b) Si la plupart des produits du pétrole ont fait l'objet d'investigations de plus en plus poussées utilisant les techniques les plus modernes, ces recherches ont porté surtout sur les produits les moins complexes, c'est-à-dire les plus légers (en densité) et à faible nombre d'atomes de carbone.

Elles se sont étendues aussi à des produits lourds plus complexes et à nombre élevé d'atomes de carbone, mais avec de nombreuses difficultés qui les ont limitées souvent à l'étude d'ensembles.

Les fuels, en raison de leur complexité et de leur hétérogénéité de constitution et d'origine ainsi que de leur couleur foncée, ont en grande partie échappé à ces investigations. Tout au plus a-t-on appliqué, dans la mesure du possible, les résultats obtenus par ailleurs.

Nous avons voulu, dans le présent travail, présenter une étude d'ensemble sur les caractéristiques d'utilisation cherchant à éviter les déterminations de laboratoire qu'elles exigent, pouvant être cependant utilisée pour apprécier la valeur d'un produit en vue de son emploi.

Nous avons donc été amenés à rechercher et à choisir une caractéristique de base représentative, à partir de laquelle les autres peuvent être déduites par des formules ou abaques, caractéristique de détermination suffisamment aisée au point de vue méthode et matériel. Notre thèse est que cette caractéristique existe effectivement, qu'il en suffit d'une seule, et nous avons montré que la densité permettait d'arriver au résultat cherché.

Il a été nécessaire d'étendre les résultats existants, mais limités à certaines catégories de fuels à un éventail beaucoup plus large pour ne pas dire

à toutes les catégories, ce qui est assez difficile, étant donné la variété considérable des origines possibles de ces produits.

Ces caractéristiques d'utilisation ont été groupées en deux catégories :

1° Les caractéristiques d'utilisation proprement dite des fuels comme combustibles, ce sont :

- le pouvoir calorifique,
- le pouvoir comburivore,

avec accessoirement l'analyse élémentaire et la teneur en hydrogène et en produits sulfurés.

Nous avons montré qu'il existe bien des relations simples entre la densité et ces caractéristiques. Nous les avons vérifiées par des mesures directes en étendant leur application à des produits très divers, différant notamment de ceux qui avaient servi à les établir et recherché leur précision.

Nous avons également trouvé une formule pour le pouvoir comburivore par adaptation de données de base classiques.

La précision obtenue, dans tous ces cas, est tout à fait acceptable.

2° Les caractéristiques de manipulation et de mise en œuvre du produit. Ce sont :

- la viscosité et les notions qui doivent y être jointes comme la congélation,
- la chaleur spécifique, la conductibilité thermique et analogues,
- la teneur en eau et sédiments avec les caractéristiques voisines de floculation et de teneur en asphalte.

a) Nous nous sommes trouvés, dans le cas de la viscosité, devant des études à peu près inexistantes pour les fuels alors que de très nombreuses ont été faites sur les lubrifiants. Nous sommes partis des résultats obtenus pour ceux-ci en cherchant à les appliquer aux premiers en étudiant de nombreux échantillons, aussi divers que possible.

Nous sommes arrivés à montrer :

— que les relations classiques pour les huiles de graissage étaient parfois applicables (relations de variation de la viscosité avec la température), parfois inapplicables aux fuels. Dans ce dernier cas, ou elles le sont totalement, ou elles conduisent à des résultats très différents.

— que l'on pouvait arriver à une relation de la densité avec la viscosité de forme linéaire qui était indépendante de l'origine et de la constitution des fuels et ne dépendant que de la densité. Ce résultat n'est valable que lorsque la densité est assez élevée.

— que l'on pouvait, grâce à ce résultat, donner une explication du comportement des fuels dans leur ensemble, dans le sens d'une uniformisation et, par conséquent, de la raison pour laquelle, en fait, une seule caractéristique — et non deux au moins comme cela est admis pour les autres produits issus du pétrole — est susceptible de les représenter convenablement.

Cet aspect du résultat de notre étude est d'ailleurs confirmé par l'examen de la modification pour les fuels, d'une autre caractéristique essentielle des produits du pétrole, modification qui se fait dans le même sens d'uniformisation.

En ce qui concerne la relation de la viscosité avec la densité, on arrive à des résultats de précision très variable surtout quand on se limite à la comparaison des chiffres réels et des chiffres calculés. Nous avons pu montrer que, sur le plan de l'utilisation pratique de la viscosité, on pouvait limiter considérablement la variation apparente des résultats et obtenir une précision de fait suffisante.

On peut se demander quelle est l'influence de l'expression mathématique des formules de départ dans le résultat trouvé.

Les formules reliant  $d$ ,  $A$  ou  $A'$  et  $v$  ou  $v'$  peuvent s'écrire :

$$A = \frac{d - 0,10752}{1 - \log \frac{v - 38}{10}}$$

$$\text{et } A' = \frac{1}{0,755} [d - (0,24 + 0,022 \log (v' - 35,5))]$$

Pour la première expression quand  $v$  croît ( $v - 38$ ) devient très voisin de  $v$  et croît donc comme  $v$ , mais  $\log v$  croît plus lentement et pour  $v$  assez grand

$$\frac{1 - \log (v - 38)}{10}$$

est très peu dépendant de  $v$ . Donc  $A$  a tendance à varier linéairement par rapport à  $d$ . Toutefois, il faut remarquer que  $v$  ne dépasse guère 10.000 cSk ou alors cette valeur n'a plus grande signification.

Pour  $v = 1.000$

$$(1 - \log \frac{v - 38}{10}) = 0,702,$$

pour  $v = 5.000$  on a 0,630 et 0,6 pour 10.000. Ce sont des variations encore suffisamment importantes pour qu'on puisse parler de proportionnalité due à la formule alors qu'elle apparaît déjà pour des valeurs de  $v$  éloignées du maximum pratiquement admissible.

Pour la seconde formule, si  $v'$  croît ( $v' - 35,5$ ) a tendance à varier comme  $v'$  et  $0,022 \log (v' - 35,5)$  voit ses variations diminuer d'importance. Mais là aussi  $v'$  ne dépasse guère 250 cSk

$$0,24 + 0,22 \log (v' - 35,5) = 0,288$$

pour  $v' = 200$  et 0,292 pour  $v' = 250$ , ce qui donne aussi la même conclusion que ci-dessus.

Mais surtout, il faut se rappeler qu'une autre notion, complètement différente, le facteur de caractérisation  $K$ , amène à une conclusion absolument analogue, ce qui, par conséquent est une confirmation d'un phénomène général indépendant de la formulation mathématique de base.

b) Pour la chaleur spécifique et les autres caractéristiques similaires, on retrouve des formules ou abaques donnant la relation avec la densité d'une forme plus classique. La précision est plus réduite que pour les caractéristiques du premier groupe (caractéristiques thermiques), mais pratiquement, pour le problème que nous avons en vue, elle est suffisante.

c) La question des teneurs en eau et sédiments a fait l'objet d'une étude assez possée. Elle a été complétée par les notions de floculation et de teneur en asphalte, problème qui a déjà fait l'objet — surtout dans les dernières années — d'études assez complètes.

Nous avons toutefois insisté sur un point assez important qui est la mesure de la teneur en eau. La méthode classique par centrifugation n'est pas aussi commode à utiliser qu'on le pense et nous avons préconisé la méthode de détermination par distillation avec solvant plus simple, en fait, malgré son apparente complication d'appareillage. Cette teneur en eau est importante à connaître non seulement à cause de l'influence pratique de cette dernière, mais aussi parce qu'il est indispensable de

pouvoir la déterminer exactement, tous les essais sur les produits devant porter sur des produits secs.

En raison de cela, nous avons aussi indiqué une méthode et un appareillage mis au point par nous pour augmenter la précision et diminuer les risques d'erreurs, l'appareillage classique ne nous paraissant pas donner satisfaction suffisante à ces points de vue.

Il a été, enfin, indiqué qu'il était difficile, voire même impossible, d'établir une relation entre la densité et l'humidité sur la base des méthodes classiques de détermination.

Nous avons toutefois donné, à titre d'information avec possibilité de développements ultérieurs, une méthode de détermination basée sur une constante électrique : la permittivité, et qui paraît pouvoir permettre l'établissement d'une relation : humidité - densité de façon indirecte.

Cette méthode a, en outre, l'avantage de confirmer à nouveau le bien fondé de notre choix de la densité, comme caractéristique représentative simple de la nature des produits étudiés et donc comme paramètre unique intervenant dans les relations diverses établies.



## PROFESSEURS

Doyen ..... J. PERES

|               |                                            |                |                                       |
|---------------|--------------------------------------------|----------------|---------------------------------------|
| G. JULIA      | T Anal. sup. et Algèbre sup.               | FORTEI         | T Calcul des probabilités.            |
| FOCH          | T Méc. phys. et expérimentale.             | SCHWARTZ       | T Calcul différentiel et intégral.    |
| PAUTHENIER    | T Electrotechnique générale.               | CHOUARD        | T Physiologie végétale.               |
| DE BROGLIE    | T Théories physiques.                      | MALAVARD       | T Aviation.                           |
| PRENANT       | T Anatomie et histol. comparées.           | BRELOT         | T Calcul différentiel.                |
| GARNIER       | T Géom. supérieure.                        | NORMANT        | T Chimie organique.                   |
| PERES         | T Mécanique des fluides et applications.   | BENARD         | T Chimie (P.C.B.).                    |
| LAUGIER       | T Physiologie générale.                    | BUVAT          | T Botanique (E.N.S.).                 |
| M. CURIE      | T Physique (S.P.C.N.).                     | DUGUE          | T Statistiques mathématiques.         |
| BARRABE       | T Géologie struct. et géologie appliquée.  | GELOSO         | T Chimie (S.P.C.N.).                  |
| G. DARMOIS    | T Calcul des probabilités.                 | SOULAIRAC      | T Psychophysiologie.                  |
| BOURCART      | T Géogr. physique et Géologie dynamique.   | ULRICH         | T Physiologie végétale.               |
| PLANTEFOL     | T Botanique.                               | MARECHAL       | T Optique théorique et appliquée.     |
| GRASSE        | T Evolution des êtres organisés.           | KIRRMANN       | T Théories chimiques.                 |
| PREVOST       | T Chimie organique.                        | CHADEFAUD      | Botanique.                            |
| BOULIGAND     | T Application de l'analyse à la géométrie. | DESTRIAU       | T Physique (M.P.C.).                  |
| CHAUDRON      | T Chimie appliquée.                        | Mlle LE BRETON | T Physiologie générale.               |
| WYART         | T Minéralogie.                             | SALEM          | T Mathématiques générales.            |
| TEISSIER      | T Zoologie.                                | LELONG         | T Mathématiques générales.            |
| MANGENOT      | T Biologie végétale.                       | DEVILLERS      | T Mathématiques générales.            |
| P. AUGER      | T Physique quantique et relativité.        | EHRESMANN      | Anatomie et histologie comparées.     |
| MONNIER       | T Physiologie générale.                    | FRANÇON        | T Topologie algébrique.               |
| PIVETEAU      | T Paléontologie.                           | GLANGEAUD      | Physique (S.P.C.N.).                  |
| ROCARD        | T Physique (E.N.S.).                       | GODEMENT       | T Géogr. physique et Géol. dynamique. |
| H. CARTAN     | T Mathématiques (E.N.S.)                   | PISOT          | T Mathématiques (M.P.C.).             |
| LAFFITTE      | T Chimie générale.                         | ROCH           | T Calcul des probabilités.            |
| FAVARD        | T Géométrie supérieure.                    | SCHATZMANN     | T Géologie.                           |
| COULOMB       | T Physique du Globe.                       | TERMIER        | Astrophysique.                        |
| Mlle COUSIN   | T Biol. animale (S.P.C.N.)                 | ZAMANSKY       | T Paléontologie stratigraphique.      |
| CHRETIEN      | T Chimie minérale.                         | LENNUIER       | T Mathématiques générales.            |
| P. DRACH      | T Zoologie.                                | RIZET          | Physique (M.G.P.).                    |
| KASTLER       | T Physique.                                | ROUTHIER       | Génétique.                            |
| EPHRUSSI      | T Génétique.                               | Mme TONNELAT   | Géologie appliquée.                   |
| WURMSER       | T Biologie physico-chimique.               | DIXMIER        | Théories physiques.                   |
| RIVIERE       | T Géologie (S.P.C.N.)                      | SOUCHAY        | Mathématiques (M.P.C.)                |
| GAUTHERET     | T Biologie végétale (P.C.B.)               | AIGRAIN        | Chimie générale.                      |
| LUCAS         | T Recherches physiques.                    | BRUSSET        | Physique (P.C.B.).                    |
| A. THOMAS     | T Biologie cellulaire.                     | M. LEVY        | Chimie minérale.                      |
| ARNULF        | T Optique appliquée.                       | LENORMANT      | Physique théorique.                   |
| M. MORAND     | T Enseignement de physique.                | Mme CHAIX      | Physiologie.                          |
| SOLEILLET     | T Physique.                                | Mme HUREL-PY   | Chimie biologique.                    |
| FORTIER       | T Mécanique expérimentale des fluides.     | PIAUX          | Biologie végétale (P.C.B.).           |
| DANJON        | T Astronomie.                              | BRUN           | Chimie (P.C.B.).                      |
| LAPORTE       | T Physique générale et radioactivité.      | LEDERER        | Mécanique expérimentale des fluides.  |
| JANET         | T Mécan. analyt. et Mécan. céleste.        | Mme DUBREIL    | T Chimie biologique.                  |
| PETIT         | T Biologie maritime.                       | Mme LE LONG    | T Mathématiques.                      |
| QUENEY        | T Météorologie et dynam. atmosphérique.    | BELLAIR        | T Mathématiques (E.N.S.).             |
| GALLIEN       | T Embryologie.                             | COTTE          | T Géologie (S.P.C.N.).                |
| EICHHORN      | T Biologie Vég. (S.P.C.N.)                 | DUBOIS J.-E.   | T Physique (M.P.C.).                  |
| DE CUGNAC     | T Biologie Vég. (S.P.C.N.)                 | LAMOTTE        | T Chimie (S.P.C.N.).                  |
| Mlle CAUCHOIS | T Chimie physique.                         | MICHEL         | T Chimie (S.P.C.N.).                  |
| THELLIER      | T Physique du Globe.                       | OLMER          | T Energétique générale.               |
| L'HERITIER    | T Génétique.                               | ROUAULT        | T Physique générale.                  |
| GRIVET        | T Radioélectricité.                        | GAUTHIER       | T Mécanique appliquée.                |
| PONCIN        | T Mécanique générale.                      | BARCHEWITZ     | Chimie physique.                      |
| DUBREIL       | T Arithm. et théorie des nombres.          | BROSSEL        | Physique atomique.                    |
| QUELET        | T Chimie organique.                        | BUSER          | Biol. animale (P.C.B.).               |
| CAGNIARD      | T Géophysique appliquée.                   | CAMUS          | Biol. vég. (P.C.B.).                  |
| CHAMPETIER    | T Chimie macromoléc.                       | CASTAING       | Physique générale.                    |
| CUVILLIER     | T Micropaléontologie.                      | CURIEN         | Minéralogie et cristallographie.      |
| JUNG          | T Pétrographie.                            | MOYSE          | Physiologie végétale.                 |
| TRILLAT       | T Microscopie et diffraction électronique. | NOIROT         | Evolution des êtres organisés.        |
| WIEMANN       | T Chimie organique et structurale.         | PANNETIER      | Chimie (P.C.B.).                      |
| JACQUINOT     | T Spectroscopie et physique céleste.       | POSSOMPES      | Biologie animale (P.C.B.).            |
| VASSY         | T Physique de l'atmosphère.                | PULLMANN       | Chimie théorique.                     |
| DESTOUCHES    | Théories physiques.                        | TEILLAC        | Phys. nucléaire et Radioactivité.     |
| PRUVOST       | T Géologie.                                | TONNELAT       | Biologie physico-chimique.            |
| AMIEL         | T Chimie générale (P.C.B.)                 | VILLE          | Econométrie.                          |
| HOCART        | T Minéralogie.                             | WILLEMART      | Chimie (P.C.B.).                      |
| J.-P. MATHIEU | T Physique (P.C.B.).                       | DODE           | Chimie.                               |
| COUTEAUX      | T Biol. animale (P.C.B.).                  | PREYMAN        | Physique (S.P.C.N.).                  |
| MAY           | T Biol. animale (P.C.B.).                  | GUINOCHE       | Biol. végétale (Orsay).               |
| CHOQUET       | T Calcul différentiel et intégral.         | ROLLET         | Chimie (P.C.B.).                      |
| FELDMANN      | T Biologie (P.C.B.).                       | Mlle JOSIEN    | Chimie (P.C.B.).                      |
| GUINIER       | T Physique des solides.                    | CHEVALLEY      | T Géom. alg. et théorie des groupes.  |
| JOST          | T Physiologie comparée.                    | DESNUELLE      | T Chimie biologique.                  |

Secrétaire Général ..... C. MONIER

## DEUXIÈME THÈSE

---

Propositions données par la Faculté :

**« L'ÉVOLUTION RECENTE DE LA PÉTROLOCHIMIE  
A PARTIR DES OLÉFINES ».**

Vu et approuvé :

PARIS, le 17 Mai 1958.

Le Doyen de la Faculté des Sciences,

**J. PÉRÉS**

VU

et Permis d'imprimer :

Le Recteur de l'Académie  
de Paris,

**Jean SARRAILH**